RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 1° marzo 1914.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Nuovi metodi per la produzione delle oscillazioni elettriche continue e per la loro utilizzazione nella radiotelegrafia.* Nota del Socio Guglielmo Marconi.

Può affermarsi che, dal suo inizio sino ad oggi, la radiotelegrafia è stata praticamente realizzata mediante l'utilizzazione di oscillazioni elettriche discontinue, cioè di gruppi successivi di oscillazioni di amplitudine ineguale, prodotte dalla scarica di un condensatore o bottiglia di Leyda.

Le oscillazioni elettriche prodotte dalla scarica di un condensatore furono intravvedute da Henry e da Lord Kelvin, poi studiate matematicamente da Clerk Maxwell e finalmente rilevate sperimentalmente da Hertz.

È ora ben noto che, allorchè due conduttori a differente potenziale vengono messi elettricamente in contatto l'uno con l'altro, per esempio mediante una scintilla, dato che la resistenza del circuito non sia troppo elevata, i conduttori raggiungono il medesimo potenziale solo dopo un numero più o meno grande di oscillazioni elettriche e per conseguenza i conduttori divengono per breve tempo sede di una corrente alternata che può essere di altissima frequenza.

Se uno dei conduttori è la terra e l'altro un filo verticale, si ha la parte essenziale del sistema col quale iniziai nel 1895 le mie prime esperienze sulla radiotelegrafia. Perfezionamenti successivi hanno aumentato la sicurezza e la portata di trasmissione degli apparecchi. A tale riguardo è assai notevole il progresso assicurato alla radiotelegrafia dall'accoppiamento

sintonico dell'antenna ad un circuito oscillante, come è indicato nel mio brevetto inglese dell'aprile 1900 e nella conferenza che tenni alla Society of Arts di Londra il 15 maggio 1901.

Lo smorzamento o il decremento delle oscillazioni generate nel modo, al quale ho accennato e l'intervallo di tempo che separa i gruppi consecutivi di oscillazioni (intervallo reso necessario dal tempo relativamente lungo richiesto per la carica dei condensatori) presentano alcuni inconvenienti in riguardo alla radiotelegrafia, ed altri molto più serii in riguardo alla radiotelefonia; ed è perciò che molti cultori di questo ramo della scienza si sono dedicati alla ricerca di un metodo che permetta di introdurre e di irradiare oscillazioni continue.

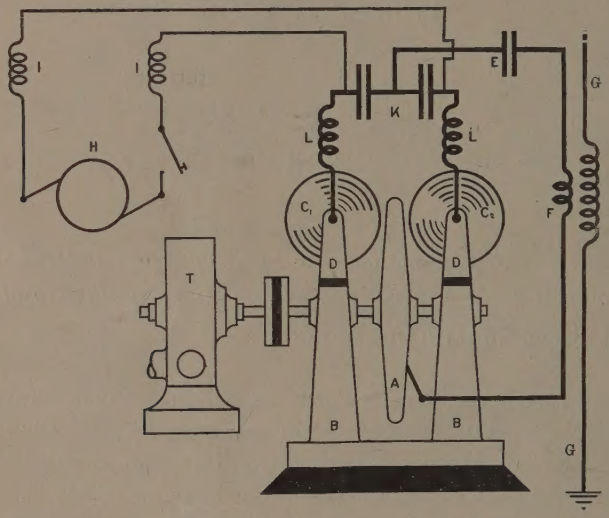


Fig. 1.

Esistono due metodi, ora abbastanza bene conosciuti, per la produzione delle onde continue. Uno è il cosiddetto arco musicale del Duddell perfezionato dal Poulsen, e l'altro l'alternatore ad alta frequenza, come per esempio l'alternatore del Goldschmidt.

Non è mia intenzione di esaminare ora in dettaglio questi due sistemi; ma accennerò solo che esistono difficoltà pratiche in riguardo ad entrambi, le quali ne hanno sinora ostacolato la pratica applicazione.

Il primo dispositivo col quale ottenni di produrre oscillazioni continue secondo il mio brevetto inglese dell' 11 aprile 1907 è indicato nella fig. 1 e consiste di un disco metallico A isolato che è fatto ruotare a grandissima velocità a mezzo di una turbina o di un motore elettrico. In vicinanza dell'orlo di questo disco, che chiamerò disco principale, sono montati altri due dischi C_1 e C_2, che chiamerò dischi polari e che sono pure fatti girare ad

alta velocità. I due dischi polari sono connessi rispettivamente per mezzo di spazzole alle armature esterne di due condensatori K, collegati in serie, e questi condensatori sono a lor volta collegati attraverso a resistenze e induttanze ai serrafili di una dinamo H a corrente continua ad alto potenziale oppure ad una batteria di accumulatori ad alto potenziale.

Il disco principale è collegato alle armature interne dei due condensatori e fa parte di un circuito oscillante formato dal condensatore E in serie con l'induttanza F, la quale è collegata direttamente o induttivamente al filo aereo G.

Caricando i condensatori mediante un generatore od una dinamo di potenziale abbastanza elevato, si stabilisce una scarica elettrica fra i dischi polari e quello principale (la quale scarica non è una scintilla e neppure un arco ordinario) e nel circuito relativo vengono prodotte oscillazioni elettriche continue la cui frequenza dipende dall'induttanza e dalla capacità del circuito medesimo.

L'apparato funziona probabilmente nel modo seguente:

Immaginiamo che l'elettrogeneratore H carichi gradatamente il doppio condensatore K, e che il potenziale ai dischi C_1 e C_2 venga ad aumentare, per esempio C_1 positivamente e C_2 negativamente; ad un certo istante, questo potenziale dà origine ad una scarica attraverso ad uno dei piccoli spazî esistenti, supponiamo fra C_2 ed il disco principale A. Questa scarica dà origine, a sua volta, ad una oscillazione attraverso l'induttanza F e il condensatore E, e questa oscillazione nell'invertire la sua polarità, passerà di preferenza dal disco A al disco C_1, il quale si trova già caricato ad un potenziale opposto. La carica del condensatore E cambierà nuovamente di segno, prendendo energia, ad ogni inversione di segno, dalla carica dei condensatori K, tenuti carichi dal generatore.

Lo stesso ciclo può continuare indefinitamente; le perdite che hanno luogo nel circuito oscillante o radiante, vengono sostenute dal generatore H.

Se si tiene fermo il disco principale, si stabilisce subito un arco ordinario attraverso gli spazî esistenti fra i dischi, senza che avvenga alcuna produzione di oscillazioni.

Questo sistema è stato riconosciuto applicabile finora per piccole potenze, ma presenta l'inconveniente di una non perfetta costanza di funzionamento.

Un altro mio dispositivo per la produzione di oscillazioni continue, che è attualmente impiegato nelle trasmissioni transatlantiche, mediante il quale possono utilizzarsi potenze illimitate, si basa sul principio di riunire successivamente fra di loro in perfetta fase diversi gruppi di oscillazioni generate dalla scarica di appositi circuiti oscillanti.

Con l'aiuto della fig. 2 cercherò di spiegare meglio la mia concezione.

Nella terza linea di questa figura sono indicati gruppi di oscillazioni smorzate, separate da spazî irregolari. Nella seconda linea sono indicati gruppi di oscillazioni ravvicinati e separati da intervalli eguali, ed in prima linea sono indicate oscillazioni continue.

Nella terza linea abbiamo le condizioni che esistevano nei vecchi sistemi a scintilla, ove i gruppi di oscillazioni si susseguivano ad intervalli irregolari.

Le oscillazioni a gruppi vicini e regolari, che rappresentano un grandissimo progresso nell'arte della radiotelegrafia, sono ottenute mediante l'im-

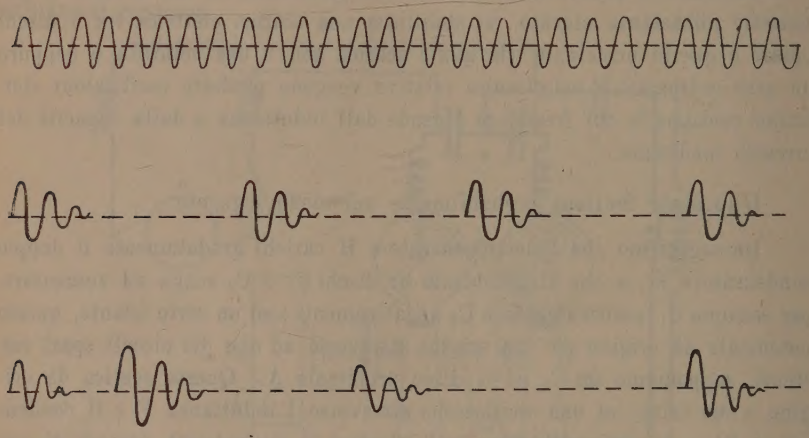


Fig. 2.

piego di un apparecchio illustrato nella fig. 3, che consiste di un disco metallico isolato *a* avente prominenze metalliche fissate a regolari intervalli sulla periferia e perpendicolari al piano del disco. Il disco è fatto girare a grande velocità, mediante un apposito motore, fra due altri dischi *b b*. Le prominenze del disco centrale sono di lunghezza tale da toccare quasi i due dischi esterni, chiudendo in questo modo il circuito a regolari intervalli. La chiusura subitanea del circuito diminuisce notevolmente la resistenza della scintilla, con relativa diminuzione dello smorzamento delle onde, mentre poi il subitaneo aprirsi del circuito, appena le prominenze del disco centrale si allontanano dalla periferia dei dischi laterali *b b*, smorza le oscillazioni che ancora potessero esistere nel circuito del condensatore, per modo che, dato un giusto valore di accoppiamento fra il circuito del condensatore e il radiatore, l'energia del circuito del condensatore passa tutta al radiatore, senza che avvenga la nota reazione fra circuiti accoppiati.

Il vantaggio di questo sistema è che vengono irradiati gruppi regolari di oscillazioni elettriche, l'intervallo fra i gruppi essendo tale da produrre

nel ricevitore una nota musicale facilmente distinguibile dai suoni e dai rumori prodotti dai disturbi causati dalla elettricità atmosferica.

Il sistema di onde discontinue, alle quali ho ora accennato, è quello attualmente in uso in tutte le stazioni ultrapotenti impiantate dalla Compagnia Marconi.

Il concetto che ho avuto nell'adottare i dispositivi che ora descriverò è stato quello di ottenere gruppi di oscillazioni sufficientemente ravvicinati e in fase fra di loro in modo tale che il loro effetto induttivo su di un circuito risuonante sia quello di indurvi e mantenervi una corrente alternata ad alta frequenza.

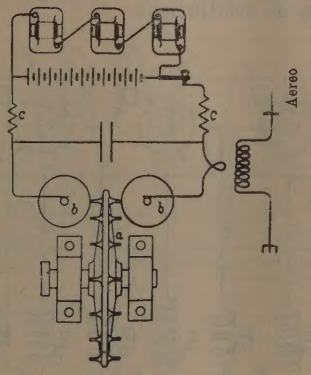


Fig. 3.

Il sistema di onde continue, a cui ora mi riferisco, è basato sull'effetto cumulativo di un ciclo di scariche allo stesso periodo e tutte in fase, che agiscono induttivamente su di un comune radiatore.

Infatti, se consideriamo bene il sistema indicato nella fig. 2, linea seconda, risulta evidente che, se si potessero sufficientemente riavvicinare fra di loro i varii gruppi di oscillazioni, si potrebbe ottenere una oscillazione continua; ma a ciò si oppongono due ostacoli negli apparecchi ordinarî. Il primo ostacolo è causato dal tempo richiesto per la carica del condensatore, essendo ovvio che il condensatore non può venire caricato e scaricato al medesimo tempo; e il secondo ostacolo è causato dal fatto che i gruppi successivi di oscillazioni debbono essere in fase gli uni con gli altri, come pure col periodo di oscillazione del radiatore.

Tentativi di ottenere gruppi assai ravvicinati, senza riguardo alla loro fase, sono già stati fatti da varî studiosi sperimentatori.

Io credo di aver risolto il problema facendo uso dell'apparecchio che descriverò con l'aiuto della fig. 4.

In questo sistema vengono impiegati un numero di circuiti oscillanti 1, 2, 3, 4, caricati mediante la medesima sorgente di energia attraverso

le rispettive induttanze. Ogni circuito di scarica comprende una ruota metallica dentata, D_1, D_2, D_3, D_4, un condensatore e una induttanza collegata induttivamente al radiatore o ad un circuito intermedio il quale in questo caso è accoppiato al radiatore.

Le ruote dentate sono isolate fra di loro, ma montate rigidamente su di medesimo asse e disposte in modo che i condensatori vengono scaricati e ricaricati successivamente a regolari intervalli uno dopo l'altro, cosicchè, a date velocità, l'intervallo fra il principio della scarica di un condensatore e il principio della scarica del condensatore successivo sia eguale al periodo di oscillazione dell'aereo o del circuito intermedio, oppure sia un multiplo esatto di detto periodo di oscillazione.

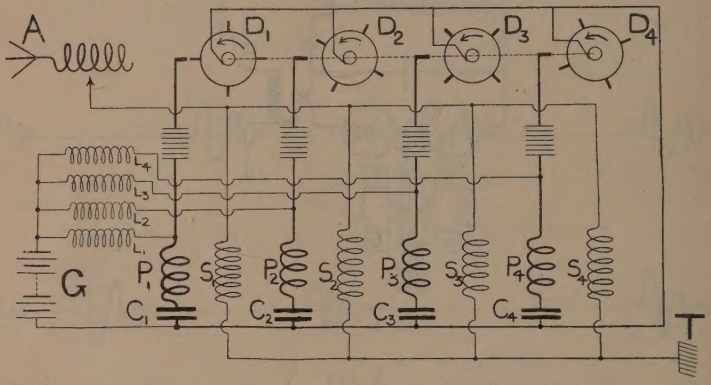


Fig. 4.

Per assicurare che il principio di ciascuna scarica avvenga esattamente al tempo prestabilito, viene fatto uso, nel circuito di scarica, di una scintilla ausiliaria fatta scattare mediante un altro disco, che per semplicità è omesso nella figura: questa scintilla avviene ad un potenziale maggiore di quello della scarica principale ed è ottenuta mediante piccoli condensatori ausiliarî.

L'effetto finale di questo sistema è indicato nella fig. 5, ove sono indicate le oscillazioni prodotte in ordine di rotazione dai quattro circuiti e la oscillazione continua risultante, indotta nell'aereo.

Riguardo a tale sistema di produzione di onde continue, la Commissione tecnica nominata dal Governo Inglese per riferire sui meriti dei sistemi esistenti di radiotelegrafia a lunga distanza, ed in particolare sulla loro capacità per continue comunicazioni attraverso distanze di 2000 miglia, dichiarò nella Relazione Ufficiale del 30 aprile 1913, che il sistema sopra descritto è il solo che sia stato visto dalla detta Commissione applicato con successo per lunghe distanze.

Potrebbe sembrare che con dischi giranti alle più grandi velocità praticamente realizzabili dovesse essere impossibile ottenere una frequenza abbastanza alta per scopi radiotelegrafici; ma questa difficoltà più non si presenta in riguardo alle stazioni funzionanti a distanza di 4000 o più chilometri, nelle quali oscillazioni di frequenza superiore ai 50000 periodi non trovano utile impiego.

Sino a quando si credette necessario di dover adoperare onde di centinaia di migliaia di periodi, come quelle prodotte dalle scariche dei condensatori ordinarî, vi fu pochissima speranza di poter costruire alternatori o altri macchinarii capaci di produrre oscillazioni di sì alta frequenza.

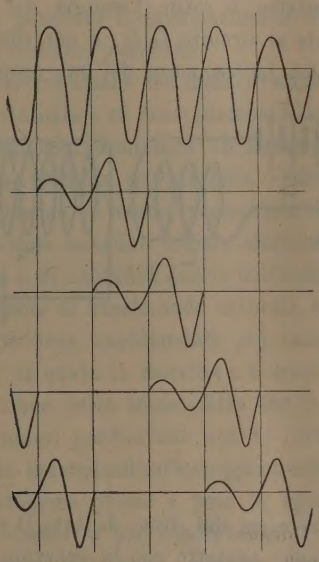


Fig. 5.

Dieci anni or sono, si credeva generalmente che per la radiotelegrafia fossero necessarie frequenze elevate, di almeno 100000 periodi al secondo. L'esperienza da me acquistata nelle trasmissioni attraverso le grandi distanze mi ha dimostrato che frequenze superiori a quella di 40000 periodi offrono un rendimento assai minore di quello assicurato dalle frequenze più basse; io ho potuto in pari tempo scoprire che onde lunghe dieci o più chilometri si propagano a distanza assai maggiore, a parità di energia, di quella raggiunta con onde di un chilometro o meno. Questa scoperta ha grandemente facilitato e incoraggiato lo studio e la costruzione di alternatori ad alta frequenza ed anche quello degli altri sistemi che ho più sopra descritto.

Per meglio illustrare il principio mediante il quale ho trovato possibile di riunire consecutivamente in fase una serie di gruppi di oscillazioni in

modo da produrre oscillazioni continue, eseguirò un pratico esperimento che spiegherò con l'aiuto della fig. 6.

Mi è però impossibile il dimostrare qui in funzionamento un dispositivo identico a quello che ho già descritto, mancando la corrente continua ad alto potenziale.

In luogo dei condensatori caricati ad alto potenziale, faccio qui uso di una induttanza L_1 caricata, mi si permetta l'espressione, con una corrente fornita da una batteria B.

Quando la spazzola K è in contatto con un dente del disco D, una corrente passa attraverso a L_1 e quando, in conseguenza del movimento rotativo del disco, il contatto è rotto, l'energia del campo magnetico L_1 è trasferita induttivamente al circuito L_2 C, e per conseguenza il circuito L_2 C comincia ad oscillare con la frequenza del suo proprio periodo elettrico. Se

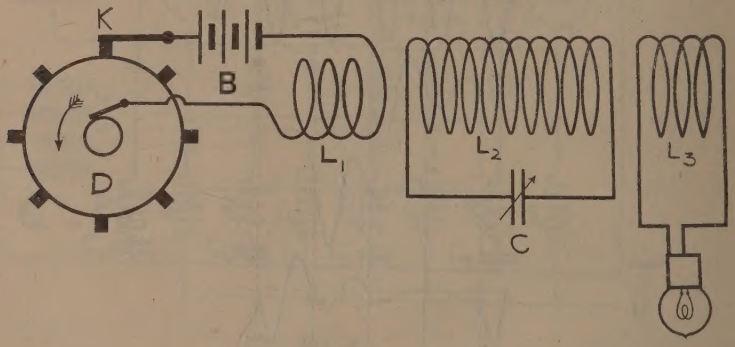


Fig. 6.

viene disposto che la velocità del disco dentato D sia tale che i denti successivi facciano e rompano contatto con la spazzola K in modo tale che le oscillazioni susseguenti siano tutte in fase con le oscillazioni precedenti, allora tutti questi gruppi di oscillazioni, se sufficientemente vicini, agiranno in modo da sommare i loro effetti producendo oscillazioni continue sul circuito L_2 C.

Appare evidente che la produzione delle oscillazioni continue può solo avvenire quando la velocità del disco è tale che le oscillazioni prodotte nel circuito L_2 C siano in fase fra di loro, altrimenti i diversi gruppi di oscillazioni tenderebbero a neutralizzarsi ed interferire a vicenda.

Ora vedremo come una lampada si accenda in virtù delle oscillazioni indotte nel circuito L_2 C quando tali oscillazioni siano in fase fra di loro.

Da tale esperimento si rileva altresì:

1°) che il massimo e il minimo valore di corrente si ottiene variando la capacità del condensatore C sino a dati valori, cioè variando opportunamente il periodo elettrico del circuito mentre la velocità del disco è mantenuta costante;

2°) che inoltre il massimo e il minimo valore di corrente sono ottenuti quando il periodo del circuito è mantenuto fisso, mentre la velocità del disco è variata sino a dati valori.

* * *

L'uso che ora si comincia a fare delle onde persistenti non è affatto dovuto, come qualcuno crede, a proprietà speciali possedute da queste onde, in virtù delle quali tali onde otterrebbero di superare grandi distanze con minor spesa di energia di quella richiesta dalle onde discontinue, ma è piuttosto dovuto al desiderio di ottenere, nei ricevitori, migliori effetti sintonici, atti a permettere:

1°) di rendere minimi i disturbi causati da elettricità atmosferica;

2°) di rendere possibile il funzionamento di un numero maggiore di stazioni vicine, senza disturbo reciproco.

In riguardo alla eliminazione dei disturbi atmosferici, ho trovato che, in pratica, una accurata sintonia e un accoppiamento lasco fra i circuiti del ricevitore giovano pochissimo per diminuire l'influenza dannosa di questi disturbi.

Le onde elettriche prodotte dalla natura — delle quali sappiamo invero, al giorno d'oggi, pochissimo — hanno la proprietà di dare impulsi elettrici ai sistemi aerei dei ricevitori facendoli vibrare elettricamente col periodo proprio degli aerei stessi che è di necessità quello dell'onda che si desidera ricevere.

L'effetto perturbatore di queste onde naturali, chiamate spesso « intrusi » dai radiotelegrafisti, diviene rapidamente più intenso coll'aumentare della lunghezza d'onda per la quale il ricevitore è accordato. Di ciò si trova probabilmente la spiegazione nello stesso fatto che le onde lunghe attraversano grandi distanze con minori perdite che non le corte.

L'effetto ottenuto indebolendo l'accoppiamento dei ricevitori si risolve, in pratica, in una riduzione presso a poco in eguale proporzione tanto dei segnali quanto degli intrusi; e per conseguenza con tale procedimento si ottiene ben poco vantaggio. Tuttavia esistono alcune differenze fra le onde prodotte dalle scariche atmosferiche e quelle utilizzate per la trasmissione dei segnali radiotelegrafici; tali differenze ci permettono di eliminare almeno una buona parte della influenza dannosa delle onde perturbatrici.

Colle onde discontinue, quando si fa uso di un sistema a disco come quello indicato nella fig. 3, la successione dei gruppi di onde produce nel telefono ricevitore una nota musicale caratteristica, facilmente distinguibile dai suoni prodotti dai disturbi atmosferici. Il poter far produrre un suono chiaro e caratteristico, è importantissimo; e sinora io non ho trovato alcun sistema che dia risultati tante sicuri quanto quelli nei quali si fa uso della nota musicale.

Il cosiddetto « intruso » in generale consiste di un impulso elettrico o di una piccola successione di impulsi irregolari producenti un effetto induttivo istantaneo assai rilevante.

I suoni prodotti nel telefono dell'apparecchio ricevitore dalle scintille elettriche cosiddette musicali, sono causati da un numero rilevantissimo di piccoli impulsi succedentisi a brevi e regolari intervalli.

I ricevitori moderni sono costruiti in modo da usufruire della differenza esistente fra gli intrusi e i segnali; così l'effetto dannoso dei disturbi atmosferici viene in gran parte eliminato.

Il ricevitore del quale è stato fatto uso per oltre due anni nelle stazioni adibite alle comunicazioni transatlantiche, è dimostrato nella fig. 7. In questa figura, P è il primario di un trasformatore di oscillazioni collegato all'aereo ricevente; S è il secondario.

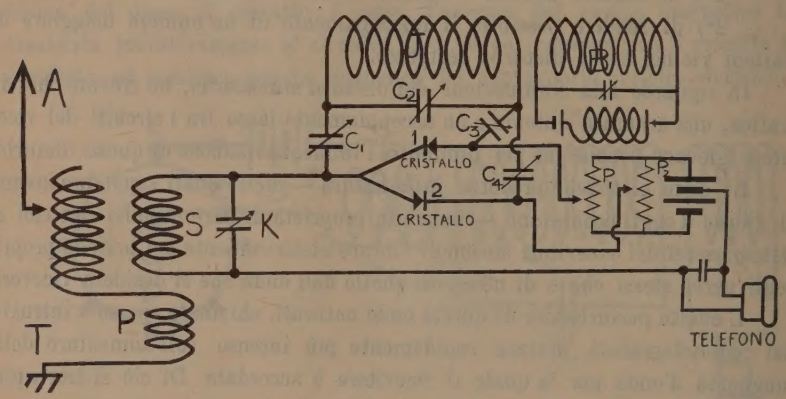


Fig. 7.

1 e 2 sono due cristalli sensibili o valvole di Fleming disposti in modo, con i relativi potenziometri, che, quando uno di essi è regolato per la massima sensibilità mentre l'altro è distaccato dal circuito, entrambi collegati insieme producono effetti opposti in maniera tale da non rilevare nè segnali nè intrusi. Si trova allora che se la regolazione del potenziometro P_2 è variata in modo tale che la forza elettromotrice in senso opposto prodotta da P_2 sia appena sufficiente da lasciare il cristallo 2 in istato non conduttivo per i segnali che si stanno ricevendo, le oscillazioni ricevute verranno efficientemente raddrizzate da 1, mentre i disturbi o i segnali di intensità maggiore faranno sì che impulsi di corrente del cristallo 2 si oppongano a quelli del cristallo 1.

Rendendo la resistenza di 2 un po' minore di quella di 1 si possono anche migliorare i risultati.

L'esperienza acquistata nell'uso delle onde continue specialmente mediante l'impiego delle scintille ausiliarie, ha suggerito un nuovo metodo di ricezione per tali onde continue, studiato da Mr. H. J. Round. Questo metodo è stato adottato con successo nelle trasmissioni a lunghissima distanza; esso offre

il vantaggio di usufruire dei principî utilizzati per la recezione delle onde discontinue e di produrre nei ricevitori una nota caratteristica, dipendente dal periodo di oscillazione delle onde trasmesse. Il dispositivo impiegato è semplicemente una modificazione del mio ricevitore che ho già sopra descritto; con tale dispositivo viene utilizzato il sistema, da me ideato, dei due rivelatori in opposizione (fig. 7).

Questi rivelatori sono disposti in modo che i loro effetti vengono a contrastarsi, ma in maniera che ognuno di tali rivelatori può solo ricevere i segnali se questi sono assai forti. I cristalli o rivelatori sono allora sottoposti all'azione di un vibratore in un circuito B che emette un'onda assai corta, di modo che, per brevissimi intervalli di tempo, i cristalli sono resi conduttori.

In tal modo si ottiene l'effetto di liberare l'energia immagazzinata nel circuito S K per brevissimi intervalli. Si rileva allora che se i gruppi di onde prodotte dal vibratore hanno un periodo di poco differente da un sottomultiplo del periodo dell'onda da riceversi, allora i segnali sono ricevuti con una chiara nota musicale.

Cosicchè, se la frequenza dell'onda da riceversi è di 50000 periodi ed il vibratore produce 4900 gruppi per secondo, una scarica avviene attraverso il telefono ogni dieci oscillazioni, col risultato che la nota ricevuta avrà un periodo di 1000 al secondo.

Questo metodo di recezione ha qualche analogia col mio sistema già descritto per la produzione dello onde continue.

A mio parere, i metodi di ricezione delle onde continue, che sono all'inizio del loro sviluppo, aprono un nuovo e grande campo sperimentale, promettente un importante passo nel progresso della radiotelegrafia e della radiotelefonia.

Matematica. — *Osservazioni sui nuclei delle equazioni integrali.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. Sia

$$\psi(x) = \varphi(x) + \int_0^x \varphi(\xi) f_1(\xi, x) d\xi$$

l'equazione risolvente dell'equazione integrale

$$\varphi(x) = \psi(x) + \int_0^x \psi(\xi) f(\xi, x) d\xi .$$

Fra il nucleo dell'equazione primitiva e quello della risolvente passano le relazioni (1)

$$f(x, y) + f_1(x, y) = -\int_x^y f(x, \xi) f_1(\xi, y) d\xi = -\int_x^y f_1(x, \xi) f(\xi, y) d\xi .$$

Se il nucleo dell'equazione primitiva è della forma $f(x - \xi)$, ossia appartiene al *gruppo del ciclo chiuso* vi apparterrà anche il nucleo risolvente che avrà quindi la forma $f_1(x - \xi)$; e l'equazione precedente si scriverà:

$$\text{(I)} \qquad f(x) + f_1(x) = -\int_0^x f(\xi) f_1(x - \xi)\, d\xi = -\int_0^x f_1(\xi) f(x - \xi) d\xi .$$

Il prof. Tedone, in una recente Nota (2), si domanda quando il nucleo risolvente possa ottenersi dal primitivo mediante un numero finito di operazioni di derivazione e d'integrazione.

Risolviamo il problema nel caso in cui il nucleo risolvente si voglia che resulti dato da una espressione lineare a coefficienti costanti delle derivate e di integrali del nucleo primitivo; cioè:

$$\text{(1)} \quad f_1(x) = a_0 f(x) + a_1 f'(x) + \cdots + a_n f^{(n)}(x) + b_0 + b_1 \int_0^x f(\xi) d\xi + \\ + b_2 \int_0^x d\xi \int_0^\xi f(r_i)\, d\eta + \cdots$$

2. Facendo uso delle notazioni impiegate per la composizione (3), la (I) si scriverà:

$$\text{(2)} \qquad f + f_1 = -f^{\times\times} f_1$$

(1) Volterra. *Leçons sur les fonctions de lignes.* Paris, Gauthier-Villars 1913, pag. 67, form. (E) e (E').

(2) Rend. Acc. dei Lincei, seduta 1° febbraio 1914.

(3) Vedi le lezioni precedentemente citate, cap. IX.

ossia

$$f_1 = -\frac{\overset{\times}{f}}{1+\overset{\times}{f}}.$$

D'altra parte,

$$\int_0^x f(\xi)d\xi = \overset{\times\times}{f}1$$

$$\int_0^x d\xi \int_0^\xi f(\eta)d\eta = \overset{\times\times}{f}1^2$$

. . . . . .

Sia

$$f(0) = c_0 \quad , \quad f'(0) = c_1 \quad , \quad f''(0) = 2c_2 , \cdots , f^{(m)}(0) = m!\, c_m ;$$

sarà

$$f - c_0 = \overset{\times}{f}'\,\overset{\times}{1} \ , \ f - c_0 - c_1 x = \overset{\times}{f}''\,\overset{\times}{1^2}, \cdots , f - c_0 - c_1 x \cdots - c_m x^m = \overset{\times}{f}^{(m)}\,\overset{\times}{1^m}$$

e, facendo uso del simbolo di divisione [1],

$$\overline{(f - c_0)}^{\times}\,\overset{\times}{1^{-1}} = f' \ , \ \overline{(f_0 - c_0 - c_1 x)}^{\times}\,\overset{\times}{1^{-2}} = f'' \cdots$$

$$\overline{f - c_0 - c_1 x - \cdots - c_m x^{m-1}}^{\times}\,\overset{\times}{1^{-m}} = f^{(m)} .$$

Avremo dunque [2]

$$a_0 f + a_1 \overline{(f - c_0)}^{\times}\,\overset{\times}{1^{-1}} + a_2 \overline{(f_0 - c_0 - c_1 x)}^{\times}\,1^{-2} + \cdots + b_0 + b_1 \overset{\times\times}{f}1 + b_2 \overset{\times\times}{f}1^2 + \cdots$$
$$= -\frac{\overset{\times}{f}}{1+\overset{\times}{f}} .$$

Le operazioni simboliche di divisione e di moltiplicazione possono trattarsi come operazioni algebriche; quindi, riducendo a forma intera, avremo:

$$(3)\ [a_0 \overset{\times\times}{f}1^m + a_1 \overline{(f - c_0)}^{\times}\,\overset{\times}{1^{m-1}} + \cdots + a_m (f - c_0 - c_1 x - \cdots - c_m x^{m-1}) + b^0\,\overset{\times\times}{1^m}$$
$$+ b_1 \overset{\times\times}{f}1^{m+1} + b_2 \overset{\times\times}{f}1^{m+2} + \cdots \quad](1 + \overset{\times}{f}) = -\overset{\times\times}{f}1^m .$$

Questa è una equazione integrale di secondo grado della cui soluzione mi sono occupato nelle mie lezioni sulle funzioni di linee [3].

[1] Vedi lezioni precedentemente citate, cap. IX, § 16.

[2] L'uso di questo simbolo è qui intuitivo. L'ho già impiegato più in genrale nelle mie lezioni del 1912 alla Università di Princeton, che vedranno presto la luce.

[3] Per trasformare la equazione (2) nella (3) sarebbe bastato applicare m volte la integrazione alla equazione (2).

3. Come esempio, risolviamo il problema di *trovare un nucleo tale che il nucleo risolvente sia la derivata del primitivo*, cioè si abbia

$$f + f' = -\overset{\times\times}{f f'}.$$

ossia

$$f' = -\frac{\overset{\times}{f}}{1 + \overset{\times}{f}}.$$

Ma

$$f' = \overset{\times}{(f - c_0)}\,\overset{\times}{1^{-1}}$$

quindi

$$\overset{\times}{(f - c_0)}\,\overset{\times}{1^{-1}} = -\frac{\overset{\times}{f}}{1 + \overset{\times}{f}}$$

e, riducendo a forma intera,

$$\overset{\times}{(f - c_0)}\,(1 + \overset{\times}{f}) = -\overset{\times\times}{f 1}.$$

Questa equazione integrale si scrive, supponendo $c_0 = 1$ per trattare il caso più semplice,

$$\overset{\times}{f^2} + f - 1 = 0.$$

Per risolverla, basta considerare l'equazione algebrica [1]

$$y^2 + y - z = 0,$$

da cui segue

$$y = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4z}}{2}$$

Prendiamo la radice che si annulla per $z = 0$ e sviluppiamola in serie di potenze di z. Si otterrà

$$y = \sum_{1}^{\infty} {}_n\, (-1)^{n-1}\, 2^{n-1}\, \frac{1 \cdot 3 \ldots (2n-1)}{n!}\, z^n.$$

Sostituiamo, al posto di z, $\overset{\times}{1}$ e consideriamone le potenze simboliche come composizioni, cioè

$$\overset{\times}{1^2} = x \quad , \quad \overset{\times}{1^3} = \frac{x^2}{2!}, \ldots, \overset{\times}{1^n} = \frac{x^{n-1}}{(n-1)!}.$$

[1] Vedi lezioni precedentemente citate, cap. IX, § 13.

Avremo il nucleo richiesto

$$f(x) = \sum_{1}^{\infty}{}_{n} (-1)^{n-1} 2^{n-1} \frac{1.3 \ldots (2n-1)}{n!\ (n-1)!} x^{n-1}.$$

Questa funzione resulta intera, ma anche *a priori* avremmo potuto dire, per le proprietà della composizione, che la funzione f doveva essere intera.

4. Si può anche trattare facilmente il caso in cui i coefficienti della (1) non siano costanti, ed altri casi pure che semplicemente possono dedursi dalla trattazione precedente.

Matematica. — *Sulle equazioni alle derivate funzionali.* Nota del Socio Vito Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra alcune classi di superficie applicabili e di sistemi tripli ortogonali.* Nota del Socio Luigi Bianchi.

1. Colle questioni che concernono il rotolamento di una superficie sopra un'altra applicabile, si collegano varie specie di problemi, ove ogni volta si tratta di determinare tutte le coppie di superficie applicabili che soddisfano a certe condizioni geometriche. In due Note, recentemente inserite in questi Rendiconti (1), mi sono occupato dei problemi più direttamente attinenti alla teoria del rotolamento; nella presente mi propongo di risolvere un problema affine, che conduce ad una classe di superficie strettamente connesse colle deformate delle quadriche di rotazione e coi teoremi di Guichard.

A) *Trovare tutte le coppie di superficie applicabili* Σ, $\overline{\Sigma}$, *per le quali le distanze di un punto fisso* O *dello spazio da ogni coppia* (P, $\overline{\text{P}}$) *di punti corrispondenti nell'applicabilità hanno un rapporto costante* n.

Formeremo subito un'equazione alle derivate parziali del secondo ordine, della quale sono integrali le superficie cercate, procedendo nel modo seguente. Indichiamo con

$$ds^2 = \text{E}\,du^2 + 2\text{F}\,du\,dv + \text{G}\,dv^2 \tag{1}$$

la prima forma fondamentale comune a Σ, $\overline{\Sigma}$, e con 2ϱ, $2\overline{\varrho}$ rispettivamente i quadrati delle distanze dell'origine O da due punti corrispondenti $\text{P} \equiv (u, v)$, $\overline{\text{P}} \equiv (u, v)$; avremo, per ipotesi,

$$\overline{\varrho} = n^2 \varrho, \tag{2}$$

(1) Vedi i fascicoli del 4 gennaio e del 1° febbraio 1914.

con n costante, intendendo per altro escluso il caso $n^2 = 1$, ove, come è ben noto, le due superficie Σ, $\overline{\Sigma}$ sarebbero congruenti.

Ora sappiamo che ϱ soddisfa all'*equazione dell'applicabilità* (1):

$$\Delta_2\varrho - \Delta_{22}\varrho = 1 + K(\Delta_1\varrho - 2\varrho), \tag{3}$$

dove i parametri differenziali e la curvatura K si riferiscono alla forma differenziale (1).

Scrivendo che $\overline{\varrho}$ soddisfa, alla sua volta, alla medesima (3), abbiamo

$$n^2\Delta_2\varrho - n^4\Delta_{22}\varrho = 1 + K(n^4\Delta_1\varrho - 2n^2\varrho),$$

ed eliminando, colla (3), il $\Delta_{22}\varrho$, col sopprimere il fattore non nullo $1 - n^2$, resta l'equazione equivalente

$$n^2\Delta_2\varrho = 1 + n^2 - 2\varrho\, n^2 K. \tag{3*}$$

Questa esprime la condizione *necessaria e sufficiente* cui deve soddisfare la superficie Σ, perchè esista una sua deformata $\overline{\Sigma}$ nelle condizioni del problema.

Ora se, adottando le notazioni usate da Weingarten nelle sue ultime ricerche sulla teoria dell'applicabilità, poniamo

$$2\varrho = 2q,$$

e indichiamo con p la distanza algebrica dell'origine O dal piano tangente a Σ nel punto (u, v), con r_1, r_2 i raggi principali di curvatura di Σ, abbiamo (*Lezioni*, loc. cit.)

$$\Delta_2\varrho = 2 - p\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad , \quad K = \frac{1}{r_1 r_2}, \tag{4}$$

onde la (3*) si traduce nell'equazione finale

$$\frac{1 - n^2}{n^2} r_1 r_2 + p(r_1 + r_2) - 2q = 0. \tag{I}$$

Dunque: *Le superficie Σ domandate sono tutte e sole le superficie integrali della equazione del secondo ordine* (I).

Questa ha precisamente la forma d'Ampère, considerata nelle citate ricerche di Weingarten, e corrisponde a porre

$$\varphi = \sqrt{p^2 + \frac{n^2}{1 - n^2} \cdot 2q};$$

la classe di superficie applicabili che ne deriva col metodo di Weingarten è quella delle deformate delle quadriche di rotazione (a centro).

(1) Vedi le mie *Lezioni*, vol. I, § 69.

Non lascieremo di osservare che le superficie Σ così caratterizzate corrispondono anche, secondo il teorema di Malus, ad un problema di ottica. Supponiamo che i raggi emananti dal punto O si rifrangano attraversando Σ, secondo l'indice n di rifrazione; e si immaginino i raggi rifratti invariabilmente legati alla Σ nelle sue deformazioni. *Quando* Σ *si applica sulla* $\overline{\Sigma}$, *i raggi rifratti si concentrano nuovamente in un punto* O', *ed è costante* $= n$ *il rapporto dei segmenti* $\frac{O'P}{OP}$, *al variare di* P.

2. Abbiasi una superficie Σ integrale della (I), e quindi una sua deformata $\overline{\Sigma}$: e siano

$$D\,du^2 + 2D'\,du\,dv + D''\,dv^2$$
$$\overline{D}\,du^2 + 2\overline{D}'\,du\,dv + \overline{D}''\,dv^2$$

le due rispettive loro *seconde* forme fondamentali. Dalle formole delle *Lezioni* (§ 69), indicando con $\varrho_{11}, \varrho_{12}, \varrho_{22}$ le derivate seconde covarianti di ϱ, abbiamo

$$(5)\qquad D = \frac{\varrho_{11} - E}{\sqrt{2\varrho - \Delta_1\varrho}}\ ,\quad D' = \frac{\varrho_{12} - F}{\sqrt{2\varrho - \Delta_1\varrho}}\ ,\quad D'' = \frac{\varrho_{22} - G}{\sqrt{2\varrho - \Delta_1\varrho}}\ ,$$

e le analoghe per $\overline{\Sigma}$

$$(5^*)\qquad \overline{D} = \frac{n^2\varrho_{11} - E}{n\sqrt{2\varrho - n^2\Delta_1\varrho}}\ ,\quad \overline{D}' = \frac{n^2\varrho_{12} - F}{n\sqrt{2\varrho - n^2\Delta_1\varrho}}\ ,\quad D'' = \frac{n^2\varrho_{22} - G}{n\sqrt{2\varrho - n^2\Delta_1\varrho}}\ .$$

In riguardo per altro alla realità di questa deformata $\overline{\Sigma}$, è da osservarsi che deve risultare positiva la quantità sotto il segno radicale nelle (5*), cioè

$$n^2 p^2 + (1 - n^2)\,2q.$$

Questo ha sempre luogo per $n^2 < 1$, mentre per $n^2 > 1$ una regione soltanto di Σ troverà una corrispondente reale sopra $\overline{\Sigma}$.

Dalle (5) (5*) segue che

$$\overline{D}\,du^2 + 2\,\overline{D}'\,du\,dv + \overline{D}''\,dv^2$$

è una combinazione lineare delle due forme fondamentali di Σ, cioè

$$\overline{D}\,du^2 + 2\overline{D}'\,du\,dv + \overline{D}''\,dv^2 = \alpha(E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2) + \\ + \beta(D\,du^2 + 2D'\,du\,dv + D''\,dv^2),$$

ove

$$\alpha = \frac{n^2 - 1}{n\sqrt{2\varrho - n^2\Delta_1\varrho}}\ ,\quad \beta = n\,\frac{\sqrt{2\varrho - \Delta_1\varrho}}{\sqrt{2\varrho - n^2\Delta_1\varrho}}\ .$$

Ne segue che l'equazione differenziale delle linee di curvatura,

$$\begin{vmatrix} E\,du + F\,dv & F\,du + G\,dv \\ D\,du + D'\,dv & D'\,dv + D''\,dv \end{vmatrix} = 0 ,$$

è la medesima per Σ, $\overline{\Sigma}$; cioè: *Sulle due superficie applicabili* Σ, $\overline{\Sigma}$ *si corrispondono le linee di curvatura.*

La circostanza ora osservata e noti teoremi generali (*Lezioni*, vol. II, § 240 e § 393) dimostrano che sussiste la proprietà seguente:

Le due superficie applicabili Σ, $\overline{\Sigma}$ *hanno rispettivamente a comune l'immagine sferica delle linee di curvatura con due superficie a curvatura costante positiva, trasformate di Hazzidakis l'una dell'altra.*

3. Le coppie di superficie applicabili Σ, $\overline{\Sigma}$ si sono già presentate nelle mie ricerche del 1899 sulla inversione dei teoremi di Guichard per le deformate delle quadriche di rotazione (1), e le formole che risultano da questa teoria saranno invocate più oltre per provare l'esistenza di *famiglie di Lamé* composte di superficie integrali della (I).

Qui aggiungiamo alcune altre osservazioni, dalle quali risulterà meglio il legame fra le attuali superficie Σ e le deformate delle quadriche di rotazione. In primo luogo dimostriamo: *L'inversione per raggi vettori reciproci col centro nel punto* O *cangia ogni superficie* Σ *integrale della* (I) *in un'altra superficie integrale* Σ'.

E infatti, se indichiamo cogli accenti le quantità relative a Σ', valgono in generale le formole

$$\begin{cases} 2q' = \dfrac{1}{2q} \quad , \quad p' = -\dfrac{p}{2q} \\ \dfrac{1}{r_1'} = \dfrac{2q}{r_1} - p \quad , \quad \dfrac{1}{r_2'} = \dfrac{2q}{r_2} - p . \end{cases}$$

colle quali la (I) si trasforma in sè stessa.

Due tali superficie Σ, Σ', integrali della (I) ed inverse l'una dall'altra, hanno rispettivamente a comune l'immagine sferica delle loro linee di curvatura con due superficie S, S′ colla (medesima) curvatura media costante. Ora si ha che: *Le superficie a curvatura media costante* S, S′ *possono collocarsi nello spazio in guisa da formare le due falde di un inviluppo di sfere di Guichard, coi centri distribuiti sopra una deformata* Φ *di una quadrica rotonda, i raggi delle sfere eguagliando la distanza del centro da un fuoco principale quando* Φ *si applica sulla quadrica* (2).

(1) Cfr. particolarmente i §§ 24, 25 della mia Memoria *Sulla teoria delle trasformazioni delle superficie a curvatura costante.* Annali di matematica, serie 3ª, tomo III.

(2) Si noti che questa quadrica è un ellissoide allungato se $n^2 > 1$; è un iperboloide a due falde, quando $n^2 < 1$.

Inoltre, se con P, P' indichiamo due punti qualunque corrispondenti di Σ, Σ' (allineati con O), la retta OPP' è parallela alla congiungente i due punti corrispondenti di S, S', cioè alla normale alla deformata Φ della quadrica rotonda.

Dopo ciò, se supponiamo data Φ, e quindi le due superficie S, S' a curvatura media costante, ovvero le loro due parallele a curvatura costante positiva, le superficie Σ, Σ' sono perfettamente determinate (ciascuna a meno di un'omotetia) dalla costruzione seguente:

Dal centro O *si conduca la parallela alla normale generica di* Φ *e se ne stacchi un tale segmento* $OP = R$ *che la superficie* Σ, *luogo di* P, *abbia la normale parallela a quella di* S *nel punto* M *corrispondente, ciò che determina* (*per quadrature*) R *a meno di un fattor costante. La superficie* Σ *così ottenuta è un integrale della* (I); *e la sua reciproca* Σ', *ottenuta staccando il segmento inverso* $OP' = \frac{1}{R}$, *ha le normali parallele alle corrispondenti di* S'.

Si vede adunque che le trasformazioni delle superficie a curvatura costante positiva, date dalla inversione dei teoremi di Guichard (Mem. cit.), acquistano il più semplice significato per le superficie Σ integrali della (I), venendo a coincidere colla inversione per raggi vettori reciproci.

Un'altra osservazione importante è la seguente: Si sa che sulla deformata Φ della quadrica rotonda Q alle linee di curvatura di (S, S'), (Σ, Σ') corrispondono le linee del *sistema coniugato permanente*, cioè di quel sistema coniugato di Φ che si conserva coniugato sulla quadrica Q. Ne risulta il teorema:

Le proiezioni sferiche delle linee di curvatura di una superficie Σ *integrale della* (I), *fatte dall'origine* O *sopra una sfera col centro in* O, *sono le immagini di Gauss del sistema coniugato permanente per una deformata* Φ *della quadrica rotonda.*

4. Dalle deformate delle quadriche rotonde *a centro* passiamo a quelle del paraboloide rotondo, sostituendo al problema A) del n. 1, che concerne deformazioni finite, un problema analogo per deformazioni *infinitesime*:

A*) *Trovare le superficie* Σ *che ammettono una deformazione infinitesima, per la quale le distanze di un punto fisso* O *nello spazio dai punti di* Σ *vengono alterate in un rapporto costante* (*infinitamente prossimo all'unità*).

Indicando con $\delta\varrho$ la variazione di ϱ, avremo

$$\delta\varrho = \varepsilon\varrho,$$

con ε costante infinitesima. Ne seguono le formole

$$\delta\Delta_1\varrho = 2\varepsilon\Delta_1\varrho$$
$$\delta\varrho_{11} = \varepsilon\varrho_{11} \quad , \quad \delta\varrho_{12} = \varepsilon\varrho_{12} \quad , \quad \delta\varrho_{22} = \varepsilon\varrho_{22}$$
$$\delta\Delta_2\varrho = \varepsilon\Delta_2\varrho \quad , \quad \delta\Delta_{22}\varrho = 2\varepsilon\Delta_{22}\varrho$$

Variando la (3) n. 1, ne risulta, quale condizione necessaria e sufficiente,

$$\Delta_2\varrho - 2\Delta_{22}\varrho = K(2\Delta_1\varrho - 2\varrho) ,$$

ovvero, combinando colla (3), l'equazione equivalente

$$\Delta_2\varrho = 2 - K \cdot 2\varrho .$$

Questa, ricorrendo alle (4), si scrive sotto la forma

$$(I^*) \qquad r_1 + r_2 = \frac{2q}{p} ,$$

che corrisponde a fare, nella (I), $n^2 = 1$ (o, propriamente, $n^2 = 1 + \varepsilon$).

Vediamo adunque che: *Le superficie* Σ *con deformazioni infinitesime della specie richiesta sono tutte e sole le superficie integrali della* (I*).

In queste deformazioni infinitesime le linee di curvatura si conservano, come si rileva sia dal considerare questo come un caso limite delle deformazioni finite ai nn. 1 e 2, sia dal calcolare la *variazione* della seconda forma fondamentale di Σ, che si compone linearmente colle due forme fondamentali. Da un noto teorema di Weingarten [1]) segue, allora, che le attuali superficie Σ hanno per immagine sferica delle loro linee di curvatura un sistema isotermo, ossia hanno a comune *con una superficie d'area minima* l'immagine sferica delle linee di curvatura.

Tutte le proprietà che abbiamo descritte nei numeri precedenti per le superficie Σ integrali della (I), valgono ancora per le superficie integrali della (I*); ma soltanto le superficie a curvatura media costante S, S′ sono da sostituirsi, nel caso attuale, con superficie d'area minima: e la quadrica rotonda a centro diventa ora il *paraboloide rotondo*.

5. Delle proprietà che abbiamo riconosciuto nelle superficie integrali della (I) e della (I*), la maggior parte è già contenuta nei miei citati lavori del 1899. Qui vogliamo stabilire l'altra, notevole:

Esistono famiglie di Lamé (*appartenenti a sistemi tripli ortogonali*) *costituite da superficie* Σ *integrali della* (I) *e della* (I*); *in queste si può dare ad arbitrio una particolare superficie* Σ *ed una delle curve traiettorie ortogonali della famiglia*..

Trattando nel presente n.° il caso della equazione (I), dimostreremo che le nuove famiglie di Lamé si ottengono applicando convenientemente la *trasformazione di Combescure* alle famiglie di Lamé composte di superficie a curvatura costante positiva. Questa curvatura potrebbe anche supporsi variabile da superficie a superficie, arrivando al medesimo risultato; ma qui, per abbreviare, considereremo solo il caso che la curvatura sia la stessa per tutte, e la porremo $= +1$.

[1]) Cfr. *Lezioni*, vol. II, § 227.

Un tale sistema triplo ortogonale (u, v, w), ossia un sistema di Weingarten, è definito dalla forma

$$ds^2 = \operatorname{senh}^2\theta\, du^2 + \cosh^2\theta\, dv^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial w}\right)^2 dw^2 \tag{6}$$

dell'elemento lineare dello spazio, soddisfacendo θ al sistema caratteristico di equazioni a derivate parziali (1):

$$(\alpha)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\theta}{\partial u^2} + \dfrac{\partial^2\theta}{\partial v^2} = -\operatorname{senh}\theta\cosh\theta \\ \dfrac{\partial}{\partial u}\left(\dfrac{1}{\operatorname{senh}\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\right) = -\operatorname{senh}\theta\dfrac{\partial\theta}{\partial w} - \dfrac{1}{\cosh\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial v} \\ \dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{1}{\operatorname{senh}\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v}\right) = \dfrac{1}{\cosh\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial u} \\ \dfrac{\partial}{\partial u}\left(\dfrac{1}{\cosh\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\right) = \dfrac{1}{\operatorname{senh}\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial v} \\ \dfrac{\partial}{\partial v}\left(\dfrac{1}{\cosh\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\right) = -\cosh\theta\dfrac{\partial\theta}{\partial w} - \dfrac{1}{\operatorname{senh}\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial u}. \end{cases}$$

Indicando ora con c una costante arbitraria, tale, però, che sia

$$c(c+1) > 0,$$

denotiamo con

$$\Phi\,,\ \mathcal{A}\,,\ \mathrm{M}\,,\ \mathrm{W}$$

una quaderna di funzioni incognite di u, v, w, assoggettate a soddisfare al seguente sistema differenziale, lineare ed omogeneo:

$$(\mathrm{A})\quad \begin{cases} \dfrac{\partial\Phi}{\partial u} = \operatorname{senh}\theta\,.\,\mathcal{A}\,,\quad \dfrac{\partial\Phi}{\partial v} = \cosh\theta\,.\,\mathrm{M}\,,\quad \dfrac{\partial\Phi}{\partial w} = \dfrac{\partial\theta}{\partial w}\,.\,\mathrm{W} \\ \dfrac{\partial\mathcal{A}}{\partial u} = -\dfrac{\partial\theta}{\partial v}\mathrm{M} + c\operatorname{senh}\theta\,.\,\Phi - (c+1)\cosh\theta\,.\,\mathrm{W}\,, \\ \qquad\qquad \dfrac{\partial\mathcal{A}}{\partial v} = \dfrac{\partial\theta}{\partial u}\mathrm{M}\,,\quad \dfrac{\partial\mathcal{A}}{\partial w} = \dfrac{1}{\operatorname{senh}\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\,.\,\mathrm{W}\,; \\ \dfrac{\partial\mathrm{M}}{\partial u} = \dfrac{\partial\theta}{\partial v}\mathcal{A}\,,\quad \dfrac{\partial\mathrm{M}}{\partial v} = -\dfrac{\partial\theta}{\partial u}\mathcal{A}\,. + c\cosh\theta\,.\,\Phi - (c+1)\operatorname{senh}\theta\,.\,\mathrm{W}\,, \\ \qquad\qquad \dfrac{\partial\mathrm{M}}{\partial w} = \dfrac{1}{\cosh\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\mathrm{W}\,; \\ \dfrac{\partial\mathrm{W}}{\partial u} = \cosh\theta\,.\,\mathcal{A}\,,\quad \dfrac{\partial\mathrm{W}}{\partial v} = \operatorname{senh}\theta\,.\,\mathrm{M}\,, \\ (c+1)\dfrac{\partial\mathrm{W}}{\partial w} = c\dfrac{\partial\theta}{\partial w}\Phi - \dfrac{1}{\operatorname{senh}\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\mathcal{A} - \dfrac{1}{\cosh\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\mathrm{M}\,. \end{cases}$$

(1) *Lezioni*, vol. II, § 431.

In forza delle (*a*), questo è un sistema *illimitatamente integrabile*, onde possono scegliersi ad arbitrio i valori iniziali di Φ , $\mathcal{A}$, M , W per un sistema di valori iniziali di u , v , w. Il sistema (A) possiede inoltre l'integrale quadratico

$$\mathcal{A}^2 + M^2 - C\Phi^2 + (C+1)\,W^2 = \text{cost};$$

e noi intendiamo scelti i valori iniziali di Φ , $\mathcal{A}$, M , W per modo che *la costante del secondo membro sia nulla*; sarà dunque, identicamente,

$$\mathcal{A}^2 + M^2 - c\Phi^2 + (c+1)\,W^2 = 0. \tag{7}$$

Dopo ciò, nella quaderna integrale (Φ , $\mathcal{A}$, M , W) resteranno, a prescindere da una costante moltiplicativa, *due costanti arbitrarie*.

6. Ciò premesso, supposta scelta una quaderna integrale (Φ , $\mathcal{A}$, M , W) di (A), e indicando con ξ , η , ζ le coordinate di un punto nello spazio, poniamo

$$\left\{\begin{aligned} \xi &= \mathcal{A}X_1 + MX_2 + WX_3 \\ \eta &= \mathcal{A}Y_1 + MY_2 + WY_3 \\ \zeta &= \mathcal{A}Z_1 + MZ_2 + WZ_3 , \end{aligned}\right. \tag{8}$$

dove $(X_1\,Y_1\,Z_1)$, $(X_2\,Y_2\,Z_2)$, $X_3\,Y_3\,Z_3)$ denotano i coseni delle tre direzioni principali nel sistema triplo ortogonale (6) di Weingarten.

Dimostreremo che: *le formole* (8) *definiscono un sistema triplo ortogonale* [*trasformato di Combescure del sistema* (6) *di Weingarten*], *nel quale la famiglia* $w = cost$ *è formata di superficie* Σ *integrali della* (I) *con* $c = \dfrac{n^2}{1-n^2}$.

Derivando le (8), coll'aver riguardo alle (A) ed alle formole per le derivate dei coseni, si trova

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial\xi}{\partial u} &= c(\operatorname{senh}\theta\,\Phi - \cosh\theta\,.\,W)\,.\,X_1 \\ \frac{\partial\xi}{\partial v} &= c(\cosh\theta\,\Phi - \operatorname{senh}\theta\,W)\,X_2 \\ \frac{\partial\xi}{\partial w} &= c\left(\frac{\partial\theta}{\partial w}\Phi - \frac{\partial W}{\partial w}\right).\,X_3 , \end{aligned}\right.$$

colle analoghe per η, ζ; ne segue

$$d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2 = c^2\Big\{(\operatorname{senh}\theta\,\Phi - \cosh\theta\,W)^2\,du^2 + \\ + (\cosh\theta\,\Phi - \operatorname{senh}\theta\,W)^2\,dv^2 + \left(\frac{\partial\theta}{\partial w}\Phi - \frac{\partial W}{\partial w}\right)^2 dw^2\Big\}.$$

Queste formole pongono in evidenza appunto che le (8) definiscono un sistema triplo ortogonale, trasformato di Combescure del sistema (6) di Weingarten.

Ma di più, se calcoliamo i raggi principali ϱ_1 ϱ_2 di curvatura delle superficie $w = \text{cost}$ nel nuovo sistema, troviamo

$$\varrho_1 = c\,(\coth\theta\Phi - \mathrm{W})\ ,\ \varrho_2 = c\,(\mathrm{tgh}\,\theta\Phi - \mathrm{W}),$$

e, quindi,

$$\varrho_1\varrho_2 + c\mathrm{W}\,(\varrho_1 + \varrho_2) = c^2\,(\Phi^2 - \mathrm{W}^2),$$

ossia, per la (7),

$$\varrho_1\varrho_2 + c\mathrm{W}\,(\varrho_1 + \varrho_2) - c\,(A^2 + \mathrm{M}^2 + \mathrm{W}^2) = 0.$$

Ma, dalle (8), abbiamo

$$p = \Sigma\xi\,\mathrm{X}_3 = \mathrm{W}\ ,\ 2q = \Sigma\xi^2 = A^2 + \mathrm{M}^2 + \mathrm{W}^2,$$

e la precedente si scrive quindi,

$$\varrho_1\varrho_2 + cp\,(\varrho_1 + \varrho_2) - c\,.\,2q = 0,$$

che combina colla (I) ove si faccia

$$c = \frac{n^2}{1 - n^2}\,.$$

Così è provato quanto si voleva; e, di più, dalla arbitrarietà sussistente nei sistemi di Weingarten, facilmente si deduce che una superficie Σ della famiglia $w = \text{cost}$ può scegliersi ad arbitrio, e così pure può ad arbitrio prescriversi una delle curve (w) trajettorie ortogonali.

È manifesto poi dal n.° 3 che da un tale sistema triplo ortogonale (Σ) se ne deduce subito un secondo (Σ') con una inversione per raggi vettori reciproci rispetto all'origine. I due sistemi di Weingarten aventi a comune le immagini sferiche con (Σ), (Σ'), sono dedotti l'uno dall'altro con una delle trasformazioni *reali*, studiate nella citata Memoria, che si compongono di due trasformazioni di Bäcklund coniugate immaginarie.

7. Da ultimo vogliamo provare che anche con superficie Σ integrali della (I*) si possono comporre famiglie di Lamé, e col medesimo grado di generalità.

Qui otterremo lo scopo, *in modo molto più semplice*, partendo da una famiglia di sfere di raggio costante $= 1$. Consideriamo adunque una sfera mobile (di raggio $= 1$), il cui centro percorra una curva arbitraria dello spazio; e indichiamo con w un parametro che fissa la posizione del centro sulla curva. Sopra una delle sfere segniamo, arbitrariamente, un sistema doppio di linee (u, v) ortogonale ed isotermo. Si sa che le trajettorie orto-

gonali delle sfere segneranno corrispondentemente su ciascuna sfera $w = \text{cost}$ un sistema ortogonale isotermo (u, v) [1]. All'elemento lineare dello spazio, riferito a questo sistema triplo ortogonale (u, v, w), in cui le $w = \text{cost}$ sono sfere, si può dare la forma caratteristica

$$ds^2 = e^{-2\theta}(du^2 + dv^2) + dw^2, \tag{9}$$

dove θ dovrà soddisfare alle corrispondenti equazioni di Lamé:

$$(b)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2\theta}{\partial u^2} + \dfrac{\partial^2\theta}{\partial v^2} = e^{-2\theta} \\ \dfrac{\partial}{\partial u}\left(e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\right) = -e^{-\theta}\dfrac{\partial\theta}{\partial w} + e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial v} \\ \dfrac{\partial}{\partial v}\left(e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\right) = -e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial u} \\ \dfrac{\partial}{\partial u}\left(e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\right) = -e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial v} \\ \dfrac{\partial}{\partial v}\left(e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}\right) = -e^{-\theta}\dfrac{\partial\theta}{\partial w} + e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}\dfrac{\partial\theta}{\partial u}. \end{cases}$$

L'integrazione di questo sistema è, per quanto precede, geometricamente immediata.

Scriviamo ancora le formole che valgono per le derivate dei coseni delle direzioni principali.

$$(10)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial X_1}{\partial u} = \dfrac{\partial\theta}{\partial v}X_2 + e^{-\theta}X_3\ ,\ \dfrac{\partial X_1}{\partial v} = -\dfrac{\partial\theta}{\partial u}X_2\ ,\ \dfrac{\partial X_1}{\partial w} = e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}X_3 \\ \dfrac{\partial X_2}{\partial u} = -\dfrac{\partial\theta}{\partial v}X_1\ ,\ \dfrac{\partial X_2}{\partial v} = \dfrac{\partial\theta}{\partial u}X_1 + e^{-\theta}X_3\ ,\ \dfrac{\partial X_2}{\partial w} = e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}X_3 \\ \dfrac{\partial X_3}{\partial u} = -e^{-\theta}X_1\ ,\ \dfrac{\partial X_3}{\partial v} = -e^{-\theta}X_2\ , \\ \dfrac{\partial X_3}{\partial w} = -e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial w}X_1 - e^{\theta}\dfrac{\partial^2\theta}{\partial v\,\partial w}X_3. \end{cases}$$

Indicando con m una costante arbitraria non nulla [parametro del paraboloide rotondo associato alle superficie Σ integrali della (I*)], consideriamo ora il sistema lineare seguente nella quaderna

$$(\Phi, \Lambda, M, W)$$

[1] La corrispondenza segnata sulle sfere dalle loro trajettorie ortogonali è una rappresentazione conforme: precisamente un'affinità circolare di Moebius (*Lezioni*, vol. I, § 22).

di funzioni incognite:

$$
\text{(B)}\quad
\begin{cases}
\dfrac{\partial \Phi}{\partial u} = -e^{\theta} A\,, \quad \dfrac{\partial \Phi}{\partial v} = e^{\theta} M\,, \\
m\dfrac{\partial \Phi}{\partial w} = m\dfrac{\partial \theta}{\partial w}\Phi + e^{\theta}\dfrac{\partial^2 \theta}{\partial u\,\partial w} A + e^{\theta}\dfrac{\partial^2 \theta}{\partial u\,\partial w} M - \dfrac{\partial \theta}{\partial w} W \\
\dfrac{\partial A}{\partial u} = -me^{-\theta}\Phi + \dfrac{\partial \theta}{\partial v} M + (e^{-\theta} - me^{\theta})\, W\,, \quad \dfrac{\partial A}{\partial v} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial u} M\,, \\
\dfrac{\partial A}{\partial w} = e^{\theta}\dfrac{\partial^2 \theta}{\partial u\,\partial w} W \\
\dfrac{\partial M}{\partial u} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial v} A\,, \quad \dfrac{\partial M}{\partial v} = -me^{-\theta}\Phi + \dfrac{\partial \theta}{\partial u} A + (e^{-\theta} + me^{\theta})\, W\,, \\
\dfrac{\partial M}{\partial w} = e^{\theta}\dfrac{\partial^2 \theta}{\partial v\,\partial w} W \\
\dfrac{\partial W}{\partial u} = -e^{-\theta} A\,, \quad \dfrac{\partial W}{\partial v} = -e^{-\theta} M\,, \quad \dfrac{\partial W}{\partial w} = -\dfrac{\partial \theta}{\partial w} W\,.
\end{cases}
$$

Questo è nuovamente, a causa delle (b), un sistema completamente integrabile, e possiede l'integrale quadratico

$$A^2 + M^2 + W^2 - 2m\Phi W = \text{cost.}$$

Pensiamo ancora scelti i valori iniziali Φ, A, M, W per modo che la costante del secondo membro si annulli, e si abbia quindi, identicamente,

$$A^2 + M^2 + W^2 = 2m\Phi W. \tag{11}$$

Poniamo nuovamente, come in (8),

$$\xi = AX_1 + MX_2 + WX_3\,, \text{ ecc.} \tag{12}$$

e dimostriamo che queste formole ci daranno il sistema triplo ortogonale domandato. Derivando, coll'osservare le (6) e le (10), troviamo:

$$\frac{\partial \xi}{\partial u} = -m(e^{\theta} W + e^{-\theta}\Phi) X_1\,, \quad \frac{\partial \xi}{\partial v} = m(e^{\theta} W - e^{-\theta}\Phi) X_2\,,$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial w} = m\left(\frac{\partial \Phi}{\partial w} - \frac{\partial \theta}{\partial w}\Phi\right) . X_3\,,$$

e le analoghe, da cui

$$d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2 = m^2\Big\{(e^{\theta} W + e^{-\theta}\Phi)^2\, du^2 + (e^{\theta} W - e^{-\theta}\Phi)^2\, dv^2 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial w} - \frac{\partial \theta}{\partial w}\Phi\right)^2 dw^2\Big\},$$

formola che pone in evidenza il sistema triplo ortogonale.

Inoltre i raggi principali di curvatura ϱ_1 , ϱ_2 delle $w = \text{cost}$ sono dati da

$$\varrho_1 = m\,(\Phi - e^{2\theta}\,\mathrm{W})\ ,\ \varrho_2 = m\,(\Phi + e^{2\theta}\,\mathrm{W})\ ,$$

onde risulta

$$\varrho_1 + \varrho_2 = 2m\Phi.$$

Ma, a causa delle (11), (12), abbiamo

$$2q = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = A^2 + \mathrm{M}^2 + \mathrm{W}^2 = 2m\Phi\mathrm{W}$$
$$p = \xi \mathrm{X}_3 + \eta \mathrm{Y}_3 + \zeta \mathrm{Z}_3 = \mathrm{W}$$

e la precedente si scrive quindi

$$\varrho_1 + \varrho_2 = \frac{2q}{p}\ .$$

Dunque la famiglia di Lamé $w = \text{cost}$ è costituita di superficie Σ integrali della (I*), come si era asserito.

Geologia. — *Su una nota di Steinmann intorno ai Diaspri di Prato in Toscana.* Nota del Socio C. De Stefani.

Meccanica. — *Sulla teoria delle distorsioni elastiche.* Nota I del Socio Carlo Somigliana.

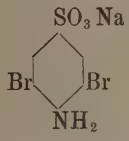
Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Benzine nitrosostituite, ottenute dai corrispondenti aminoderivati.* Nota del Socio G. Körner e del dott. A. Contardi.

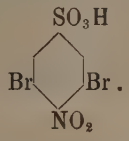
Nella precedente Nota [1] era stata descritta una serie di para-dinitrobenzine dialogenate, ottenute per sostituzione diretta del gruppo amidico con un nitro-gruppo passando attraverso al corrispondente diazocomposto. Tale sostituzione si raggiunse facendo scomporre da sola lentamente la soluzione acquosa del nitrito del diazocomposto a freddo.

Noi abbiamo applicato lo stesso sistema a molte altre aniline sostituite, ed abbiamo constatato, come del resto era prevedibile, che per molte di esse la sostituzione dell'amido-gruppo col gruppo nitrico si effettua assai facilmente e con ottima resa; per altre, invece, o la reazione non avviene affatto, o avviene con rendimenti tali da non essere degni di nota.

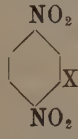
L'anilina ordinaria, per esempio, trasformata nel corrispondente nitrato e diazotata in corrente di acido nitroso, per trattamento con nitrito sodico non dà che tracce di nitrobenzolo. In modo analogo si comportano la orto, la meta e la para-nitroanilina. Invece una soluzione acquosa di acido bibromosolfanilico



trattata a 0° con acido nitroso, indi con un eccesso di nitrito sodico in soluzione acquosa (due molecole per una molecola di acido bibromosolfanilico), e portato il liquido all'ebullizione per parecchio tempo, dà quantitativamente, dopo acidificazione con acido solforico diluito, l'acido bibromonitrosolfonico:

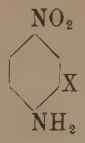


Così in modo analogo, come vedremo in seguito, si possono ottenere facilmente le dinitro-benzine monoalogenate del tipo:



[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXII, serie V, 2° semestre, fascicolo 12, pag. 625.

partendo dalle corrispondenti nitroaniline



Nei casi sopra esposti, nei quali la reazione non si effettua nel senso e con la resa desiderata, si può raggiungere lo scopo sostituendo alla soluzione di nitrito sodico o potassico una soluzione acquosa costituita da una miscela di solfato rameico (una molecola) e nitrito sodico o potassico (due molecole). Con questo sistema, oggi facilmente sono accessibili la para-dinitro e la ortodinitrobenzina partendo dalle corrispondenti nitroaniline. Così per ottenere la paradinitrobenzina si sospesero gr. 56 di paranitroanilina in ugual peso di acido nitrico concentrato della densità 1,4, e la poltiglia, raffreddata a 0°, venne fatta attraversare da una corrente di acido nitroso sino a completa diazotazione; scacciato l'eccesso dei vapori nitrosi con una corrente d'aria, il nitrato del diazocomposto si versò sopra ghiaccio finamente pestato, e il tutto si trattò con una miscela costituita da gr. 350 di solfato di rame cristallizzato e disciolto nell'acqua, e gr. 190 di nitrito sodico. Lasciato a sè il miscuglio per parecchie ore, si riscaldò, in seguito, a bagnomaria fino a cessazione dello svolgimento dei gas; si raccolse il precipitato nel filtro, e, dopo lavaggio, si sottopose a distillazione in corrente di vapor acqueo. Nel distillato si separava così la paradinitrobenzina con una resa del 75-80 % del calcolato teorico. In modo perfettamente analogo si prepara la ortodinitrobenzina; va solo notato che in questo caso si può adoperare più comodamente la quantità di acido nitrico strettamente calcolata per formare il nitrato dell'anilina stessa, diluire la massa con poca acqua e sottoporre in ultimo la poltiglia alla corrente dei vapori nitrosi.

In questo modo però non si può raggiungere ancora la sostituzione del gruppo amidico col gruppo nitrico nella metanitroanilina. Si raggiunge lo scopo seguendo una via ancor più semplice, applicabile solo però a quelle aniline che dànno sali piuttosto difficilmente dissociabili in soluzione acquosa.

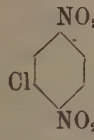
In un mortaio vennero macinati gr. 14 di metanitroanilina con la quantità strettamente necessaria di acido nitrico (densità 1.38) per trasformarla nel corrispondente nitrato (gr. 11). Alla poltiglia bianca venne aggiunta una soluzione fredda a 0° formata da gr. 100 di solfato di rame cristallizzato, e gr. 50 di nitrito di sodio in cc. 500 d'acqua. Si agita continuamente col pestello la miscela. Da principio si separa una massa fioccosa verde-chiara che, dopo poco, tempo diventa bruno-nera; e contemporaneamente si svolge una notevole quantità di gas. Il tutto venne lasciato a sè per una notte; indi, raccolto il precipitato sul filtro e lavato, venne distillato in corrente di vapor d'acqua. La resa in dinitrobenzina non è grande; ma si ottiene però subito

un prodotto purissimo. Da gr. 14 di metanitroanilina si ebbero gr. 5,5 di metadinitrobenzina. Questo modo di procedere dà ottimi risultati anche con l'anilina ordinaria e con l'ortonitroanilina. In quest'ultimo caso si ottiene un rendimento del 70 % sul calcolo teorico.

Secondo ogni probabilità, in questo processo la reazione avviene secondo lo schema:

$$2\,C_6H_5NH_2\cdot HNO_3 + 2\,Cu(NO_2)_2 = 2\,C_6H_5NNOH + CuNO_3 + Cu(NO_2)_2$$
$$2\,C_6H_5NNOH + Cu(NO_2)_2 = Cu(OH)_2 + 2\,C_6H_5N_2NO_2$$
$$2\,C_6H_5N_2NO_2 + Cu(OH)_2 = 2\,C_6H_5NO_2 + H_2O + CuO + 2N_2\,.$$

Le paranitroaniline che contengono un atomo alogenico in posizione orto rispetto all'amido-gruppo, non sono trasformabili nelle paradinitrobenzine corrispondenti mediante la scomposizione del nitrato del loro diazocomposto in presenza della sopracitata soluzione di solfato ramico e nitrito sodico. Si deve ricorrere, in questo caso, alla reazione da noi descritta nella Nota precedente.

Dinitroclorobenzina 1·4·5  — Si sospesero gr. 18 di mono-

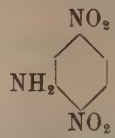
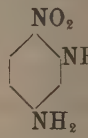
cloroparanitroanilina (1) in gr. 12 di acido nitrico della densità 1,38, e si aggiunsero cc. 30 di acqua. La poltiglia, sottoposta all'azione dei vapori nitrosi fino a completa diazotazione, e scacciato l'eccesso degli ossidi d'azoto con una corrente d'aria, venne versata sopra molto ghiaccio finamente pestato; indi si aggiunse una soluzione acquosa di nitrito sodico (gr. 45 in cc. 500 d'acqua), e il tutto venne lasciato a sè per una notte. Si raccolse il precipitato su filtro e, dopo lavaggio, venne distillato in corrente di vapor d'acqua. Dal distillato si separano laminette bianche lucenti del dinitroclorobenzolo, che, raccolte e cristallizzate dall'alcool bollente, si separano in forme di aghi quasi incolori o, per lenta evaporazione dallo stesso solvente, in prismi splendenti, fusibili a 64°. La resa è di circa il 45 % del calcolato teorico.

Lo studio cristallografico della sostanza è in corso. La determinazione dell'azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,253.

Azoto cc. 29,4 a $t^0 = 10$; $H^0 = 740$
» trovato % = 13,9
» calcolato per $C_6H_3(NO_2)_2Cl$ = 13,8.

(1) Questa monocloroparanitroanilina fu preparata col metodo descritto da Flürsheim (Journ. Chem. Soc. 93, pag. 1773), metodo che abbiamo sempre seguito dopo constatato che quello del Brevetto Cassella fornisce un prodotto contenente circa 50 % di dicloroparanitroanilina.

Scaldata con ammoniaca alcoolica a 100° per dieci ore, la dinitroclorobenzina descritta si trasforma in tre differenti sostanze. Una parte di essa sostituisce l'atomo alogenico con un gruppo amidico, dando luogo alla formazione della dinitroanilina  fondente a 137°, già descritta dal Wender (1) e ottenuta dalla nitrazione diretta della metanitroacetanilide. In parte sostituisce l'atomo alogenico e uno dei gruppi nitrici con due gruppi amidici dando luogo alla formazione di una nitrofenilendiammina fusibile a 161° e cristallizzata in aghi gialloarancio alla quale spetta la formula  .

E da ultimo una parte lascia sostituire il gruppo nitrico, adiacente all'atomo alogenico, col gruppo NH_2, rigenerando la cloronitroanilina dalla quale si era partiti. Dosando la quantità di alogeno uscita in questa reazione, si trova che essa corrisponde a un quarto dell'alogeno totale presente, e per ciò i tre quarti della sostanza si trasformano nella cloronitroanilina; e per un quarto, in proporzioni pressochè eguali, si ottengono nitrofenilendiamina e dinitroanilina.

Per separare questi tre prodotti, si evaporò la soluzione ammoniacale a secco; e il residuo solido, lavato con acqua, venne sottoposto a distillazione in corrente di vapore. Nel distillato passa una piccola parte della dinitroclorobenzina rimasta inalterata insieme con la cloronitroanilina. Si estrae con etere il liquido; e l'estratto etereo, cristallizzato dall'acqua bollente dà per raffreddamento la cloronitroanilina pura. La parte non distillabile con vapor acqueo, cristallizzata dall'alcool bollente, abbandona, per raffreddamento, da prima grossi mammelloni duri di color rosso-arancio che, cristallizzati dall'alcool due volte con poco nero animale, si trasformano negli aghi giallo arancio della nitrofenilendiammina fusibile a 161°. Analizzati, diedero:

Sostanza gr. 0,1102.

Azoto cc. 26,6 a $t^0 = 11$; a $H = 746$

» calcolato per $C_6H_3NO_2(NH_2)_2$ 27,45 %

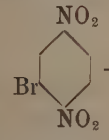
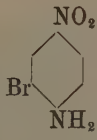
» trovato 27-4 » .

Dalle acque madri alcooliche si separa in seguito buona parte della cloronitroanilina che non si era potuta distillare in corrente di vapore; e si

(1) Gazzetta chimica ital., XIX, pag. 226.

purifica ulteriormente per cristallizzazione dall'acqua, o per nuova distillazione in corrente di vapore. Nelle ultime acque madri è contenuta ancora la binitroanilina insieme con poca nitrofenilendiammina; ambedue si separano cristallizzandole frazionatamente dall'alcool. Rispetto alla maniera in cui si è formata la dinitrofenilendiammina, si può escludere che essa provenga dalla azione dell'ammoniaca alcoolica sopra la dinitroanilina generatasi eventualmente nella prima fase; poichè a 100° l'ammoniaca alcoolica è senza azione su questo prodotto.

Noi stiamo ancora istituendo prove per stabilire quale sia l'ordine di queste trasformazioni e quale influenza abbiano la temperatura e la concentrazione dell'ammoniaca nella formazione di questi prodotti.

Dinitrobromobenzina 1·4·5  — Si ottenne sospendendo gr. 22 di bromonitroanilina  in gr. 12 di acido nitrico (d — 1,38); si diluì in seguito la massa col doppio del suo peso di acqua, e si sottopose alla corrente di acido nitroso a 0°. Per il resto si operò come nel caso precedente. La resa in dinitrobromobenzina è, in questo caso, assai inferiore al precedente; da gr. 36 di anilina si ebbero gr. 15 di prodotto. Nè il rendimento si può migliorare adoperando la miscela di solfato di rame e nitrito si sodio; anzi, con questo trattamento, non si hanno che tracce di dinitrobromobenzene. Per poter disporre di una certa quantità della nuova sostanza, abbiamo dovuto cercare un metodo comodo e facile per preparare la bromonitroanilina, essendo, quelli ora impiegati, lunghi e costosi.

Il metodo da noi seguìto è il seguente: Si sciolsero gr. 140 di paranitroanilina in gr. 2000 di acido acetico glaciale a b. m.; ed alla soluzione calda si aggiunsero gr. 160 di bromo disciolti in gr. 700 di acido acetico. Si agita e si lascia raffreddare. Si separano per raffreddamento lamine lucenti bianche di bromidrato di bromonitroanilina in quantità pressocchè teorica. Il precipitato, raccolto su rete di platino e lavato con poco acido acetico, venne in seguito versato in molta acqua per dissociare il sale. L'anilina formatasi, raccolta su filtro e lavata, venne cristallizzata dall'acqua bollente.

La dinitrobromobenzina ottenuta nel modo sopra esposto, cristallizza dall'alcool in aghi splendenti, quasi incolori e; dall'alcool e etere per lenta evaporazione si ottiene in grossi prismi fusibili a 70.° La determinazione di azoto ha dato:

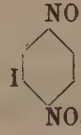
Sostanza gr. 0,2012.

Azoto cc. 9,68 a $t^0 = 12$; a $H = 756$

» calcolato per $C_6H_3(NO_2)_2Br$ $\% = 11.33$

» trovato $\% = 11,3$.

Verso l'ammoniaca alcoolica si comporta in modo analogo alla corrispondente dinitroclorobenzina.

Dinitroiodobenzina 1·4·5  — Ottenuta in modo analogo alle precedenti, diazotando in corrente di acido nitroso a 0° la nitroiodoanilina

fusibile a 109° (gr. 26) sospesa in acido nitrico $d = 1,38$ (gr. 12) diluito in seguito con poca acqua. Si opera, per il resto, come nei casi precedenti. La resa è pressocchè quantitativa. Il prodotto, distillato in corrente di vapore, si cristallizza dall'alcool, nel quale solvente è solubile a caldo nelle proporzioni di uno ad otto e mezzo, e per raffreddamento si separa in aghi tozzi, quasi incolori, fusibili a 117°,4. Dalla soluzione etereo-alcoolica, satura a freddo, per lenta evaporazione si ottengono prismi giallo-chiari. La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza gr. 0,255.

Azoto cc. 17,6 a $t^0 = 13$; a $H^0 = 740$

» calcolato per $C_6H_3(NO_2)_2I$ $\% = 9,53$

» trovato $\% = 9,6$.

L'ammoniaca alcoolica non altera questo prodotto a 100°; a 170° solo incomincia l'attacco, e la sostanza subisce un'alterazione assai profonda che è ancora sotto studio.

Stiamo studiando la sostituzione del gruppo amidico (NH_2) col gruppo nitrosile (NO_2) anche nelle diverse dinitroaniline; e riferiremo su questo argomento fra poco. Possiamo per altro affermare che tale sostituzione è possibile per tutte; solamente non è ancor possibile di stabilire *a priori* le migliori condizioni della reazione, variando esse da caso a caso.

Meccanica. — *Sulle attrazioni newtoniane di origine idrodinamica.* Nota del Corrisp. EMILIO ALMANSI.

1. In un liquido omogeneo, indefinito (praticamente abbastanza esteso in tutte le direzioni), si abbia un numero qualunque di corpi $C, C', C'', \ldots$, i quali subiscano rapide variazioni di forma, od anche solo di posizione, tali che il fenomeno presenti, nel suo insieme, un periodo θ piccolissimo.

Quando siano verificate certe condizioni che accenno più avanti, avviene che, per ogni corpo, la forza risultante delle pressioni che il liquido esercita sugli elementi della sua superficie ha, in un intervallo di tempo multiplo di θ, un valor medio corrispondente all'attrazione che su quel corpo eserciterebbero gli altri, se i corpi del sistema possedessero certe masse m, m', m'', ..., le quali si attraessero secondo la legge di Newton.

Questo interessante fenomeno, ed altri analoghi, furono per la prima volta studiati, in casi particolari, sia dal lato matematico, sia sperimentalmente, dal prof. C. A. Bjerknes. L'argomento è stato poi ripreso, ed ampiamente svolto in un suo corso di lezioni, dal figlio prof. V. Bjerknes [1].

I procedimenti analitici da me seguìti in altra Nota [2], permettono di arrivare al risultato nel modo più semplice e generale.

2. Supporremo che nel movimento indotto nel liquido la velocità sia ovunque continua, derivi da un potenziale φ, e si annulli all'infinito; che i pesi delle particelle liquide siano trascurabili; che la densità sia uguale ad 1.

Denotiamo con (**F**) la forza che al tempo t agisce sopra un corpo C del sistema. Essa può decomporsi (Nota preced.) in due forze (F_0) ed (F). Le proiezioni X_0, Y_0, Z_0 sopra gli assi coordinati della forza (F_0) sono derivate esatte rispetto al tempo di funzioni periodiche col periodo θ: onde il valore medio (in un intervallo multiplo di θ) della forza stessa — vale a dire la forza che ha per proiezioni i valori medii di X_0, Y_0, Z_0 — è nullo. Noi trascureremo questa forza (F_0).

Le proiezioni della forza (F) sono

$$X = \int_\sigma \left[\frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 \right\} \alpha - \left\{ \frac{\partial\varphi}{\partial x}\alpha + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\beta + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\gamma \right\} \frac{\partial\varphi}{\partial x} \right] d\sigma ,$$

[1] *Fields of force*, Columbia University Press. New-York, 1906. Vedasi anche la Memoria di W. Voigt, *Beiträge zur Hidrodynamik*, Gött. Nachr., 1891.

[2] *Sopra le azioni le quali si esercitano fra corpi che si muovono o si deformano entro una massa liquida*, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, dicembre 1913.

ecc., rappresentando σ la superficie del corpo, ed α, β, γ i coseni della normale esterna [1].

Il potenziale di velocità φ presenta, in ogni istante, tutti i caratteri del potenziale newtoniano di masse $\mu, \mu', \mu'', \ldots$ distribuite negli spazî $S, S', S'', \ldots$ occupati dai corpi. Infinite distribuzioni dànno luogo, nello spazio esterno, allo stesso potenziale φ: noi supporremo di fissarne una. Verremo così a definire la funzione φ anche negli spazî $S, S', S'', \ldots$ Supporremo che essa risulti, in ciascuno di questi spazî, finita e continua insieme alle sue derivate prime e seconde. Attraversando le superficie dei corpi, la funzione φ e le sue derivate prime non dovranno subire discontinuità. La densità ϱ relativa a questa distribuzione di masse ideali sarà:

$$\varrho = -\frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right\}.$$

Ciò posto, trasformiamo, nella espressione di X, l'integrale esteso a σ in un integrale esteso allo spazio S limitato da σ. Otterremo:

$$X = -\int_S \left\{\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2}\right\}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\,dS.$$

Poniamo

$$X_1 = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\quad,\quad Y_1 = \frac{\partial\varphi}{\partial y}\quad,\quad Z_1 = \frac{\partial\varphi}{\partial z},$$

e teniamo conto della espressione di ϱ. Avremo:

$$X = 4\pi\int_S X_1\varrho\,dS,$$

e, analogamente,

$$Y = 4\pi\int_S Y_1\varrho\,dS\quad,\quad Z = 4\pi\int_S Z_1\varrho\,dS.$$

Queste formule possiamo interpretarle dicendo che *la forza* (F) *relativa al corpo* C *è, in ogni istante, quella stessa che si avrebbe se le masse* $\varrho\,dS$ *si attraessero secondo la legge di Newton, e la costante dell'attrazione fosse uguale a* 4π.

Parimente si potrebbe dimostrare che i momenti rispetto agli assi coordinati delle pressioni esercitate dal liquido sugli elementi di σ sono uguali ai momenti delle forze $4\pi X_1\varrho\,dS$, ecc.

3. Supponiamo, ora, che le mutue distanze fra i corpi $C, C', C'', \ldots$ siano grandissime rispetto alle loro dimensioni lineari. Denoti P un punto

[1] Nella Nota preced. le X ed X_0 di questa Nota sono chiamate X_1 ed X_2; la quantità sotto il segno d'integrazione nella espressione di X (X_1) è denotata con $-H$. La espressione di H è data a pag. 537.

fisso, che si trovi costantemente nello spazio S occupato da C. Così per gli altri corpi C', C'', ..., consideriamo i punti fissi P', P'', ...

Nelle formule precedenti noi possiamo ritenere che X_1, Y_1, Z_1 siano le derivate del potenziale φ_1 dovuto alle sole masse esterne μ', μ'', ... (la resultante delle mutue azioni che si esercitano tra le masse elementari $\varrho\, dS$ di uno stesso corpo essendo identicamente nulla). Invece di X_1, Y_1, Z_1 scriviamo $X_1 + \delta X_1$, $Y_1 + \delta Y_1$, $Z_1 + \delta Z_1$, intendendo ora che X_1, Y_1, Z_1 siano le derivate, nel punto P, del potenziale φ_1 calcolato come se le masse μ', μ'', ... fossero concentrate nei punti P', P'', ... Ponendo

$$\delta X = 4\pi \int_S \delta X_1 \varrho\, dS, \text{ ecc.},$$

avremo: $X = 4\pi X_1 \mu + \delta X$, ecc. Ammettiamo che la forza di componenti δX, δY, δZ sia trascurabile rispetto alla forza di componenti $4\pi X_1\mu$, $4\pi Y_1\mu$, $4\pi Z_1\mu$ (ciò che potrà non avvenire; per es., se $\mu = 0$). Potremo allora ritenere $X = 4\pi X_1\mu$, ecc. Onde, detta r la distanza costante PP', e posto

$$f = 4\pi \frac{\mu\mu'}{r^2},$$

la forza (F) risulterà, in ogni istante, dall'attrazione (f) dovuta al corpo C', e delle altre analoghe dovute agli altri corpi.

Le masse μ, μ', ... si possono esprimere molto semplicemente mediante i volumi S, S', ... dei corpi corrispondenti. Si ha infatti:

$$\mu = -\frac{1}{4\pi} \int_\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma .$$

E poichè $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ è uguale alla componente, secondo la normale esterna, della velocità di un punto di σ, se diciamo ora dS l'incremento che subisce, nel tempo dt, il volume S, sarà

$$dS = dt \cdot \int_\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial n} d\sigma ,$$

e, perciò,

$$\mu = -\frac{1}{4\pi} \frac{dS}{dt} .$$

Analogamente sarà $\mu' = -\frac{1}{4\pi} \frac{dS'}{dt}$. Onde, ponendo

$$q = \frac{1}{4\pi} \frac{dS}{dt} \cdot \frac{dS'}{dt} ,$$

avremo

$$f = \frac{q}{r^2} :$$

dalle quali formule vediamo che se in un certo istante i volumi S, S′ sono ambedue crescenti od ambedue decrescenti, e quindi $q > 0$, la forza (f) è realmente un'attrazione; altrimenti, è una ripulsione.

4. Il valor medio (F′) della forza (F), quindi ancora della forza (F), in un intervallo multiplo di θ, o uguale a θ, sarà la risultante della forza (f') di grandezza

$$f' = \frac{q'}{r^2},$$

ove q' è il valore medio di q, e delle analoghe relative agli altri corpi. Avremo dunque:

$$q' = \frac{1}{\theta}\int_0^\theta q\,dt = \frac{1}{4\pi}\int_0^\theta \frac{dS}{dt}\frac{dS'}{dt}\frac{dt}{\theta}.$$

Facciamo ora un'ipotesi più particolare intorno al modo di variare dei volumi S, S′, ecc.: supponiamo cioè che si abbia

$$S = S_0(1 + h\varepsilon), \text{ ecc.},$$

ove S_0 ed h rappresentano due quantità costanti per il corpo C, ε una funzione del tempo, periodica con periodo θ, uguale per tutti i corpi. Se poniamo $m = hS_0$, $m' = hS'$, sarà: $\frac{dS}{dt} = m\frac{d\varepsilon}{dt}$, $\frac{dS'}{dt} = m'\frac{d\varepsilon}{dt}$. E, perciò,

$$q' = \frac{mm'}{4\pi}\int_0^\theta \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^2 \frac{dt}{\theta};$$

quindi

$$f' = k\frac{mm'}{r^2},$$

essendo

$$k = \frac{1}{4\pi}\int_0^\theta \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)^2 \frac{dt}{\theta}.$$

In questo caso, dunque, attribuito alla costante dell'attrazione il valore dato dall'ultima formula, si ha una perfetta analogia tra la forza (F′) e le attrazioni newtoniane delle masse ideali (costanti) $m, m', \ldots$

5. Nella formula $S = S_0(1 + h\varepsilon)$ noi possiamo sostituire ad ε una funzione lineare di ε, con che verranno solo a variare le costanti S_0 ed h. Potremo allora fare in modo che il massimo e il minimo valore della funzione periodica ε siano $+1$ e -1. Diciamo S_1 ed S_2 i valori corrispondenti di S (notando che, se la costante h è negativa, S_1 rappresenterà il valor *minimo* di S). Si avrà $S_1 - S_2 = 2hS_0 = 2m$; quindi

$$m = \tfrac{1}{2}(S_1 - S_2).$$

Le masse m vengono così ad essere le semi-differenze fra i valori estremi dei volumi dei corpi.

Quanto alla costante k, osserviamo che, se s'introduce la variabile $\tau = \frac{t}{\theta}$, si ha $d\tau = \frac{dt}{\theta}$, $\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\theta}\frac{d\varepsilon}{d\tau}$,

$$k = \frac{1}{\theta^2} \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^1 \left(\frac{d\varepsilon}{d\tau}\right)^2 d\tau .$$

Di qui vediamo che per una determinata funzione $\varepsilon(\tau)$ (per esempio, se $\varepsilon = \operatorname{sen} 2\pi\tau = \operatorname{sen} 2\pi \frac{t}{\theta}$) *la costante dell'attrazione è inversamente proporzionale al quadrato del periodo.*

Matematica. — *Sulla classificazione delle superficie algebriche e particolarmente sulle superficie di genere lineare* $p^{(1)} = 1$. Nota II del Corrispondente F. Enriques.

8. La costruzione delle superficie con un fascio di curve ellittiche C, di determinante 1, si desume dall'analisi fatta nella mia Nota citata, del gennaio 1912.

Tipo di codeste superficie di determinante 1 è un cono doppio di genere $p_g - p_a$ (per $p_a \geq 0$), avente una curva di diramazione che interseca le generatrici in tre punti variabili.

Nel caso delle *superficie regolari*, a cui possiamo riferirci per semplicità di discorso, si ha dunque come tipo *un tipo doppio con curva di diramazione d'ordine* $2n$, *dotata d'un punto* $(2n-3)$ plo.

Appare così (accanto al determinante d, che nel nostro caso è preso $= 1$) *un secondo carattere intero delle superficie con* $p' = 1$ ($p^{(1)} P_{12} > 1$), cioè il numero n, *che può ricevere qualsiasi valore*

$$n = 4, 5, \ldots$$

(per $n = 3$ si ha una superficie coi generi

$$p_a = p_g = P_2 = \cdots = 1 ;$$

per $n = 2$, una superficie razionale).

Se si assume ad arbitrio nel piano una curva di diramazione K_{2n} di ordine $2n$, con un punto $(2n-3)$ plo, O, si ha un piano doppio che ha, *in generale*, i caratteri seguenti:

$$(\alpha) \qquad \begin{cases} p^{(1)} = 1 \\ p = p_a = p_g = n - 2 . \end{cases}$$

Ma i generi geometrici si abbassano in corrispondenza a punti tripli di K_{2n} infinitamente vicini ad O, o a punti quadrupli di K_{2n} non vicini ad O.

Quindi si possono avere per K_{2n} le singolarità seguenti:

(β) $\left\{\right.$ un punto 4-plo distinto da O, che porta $p = p_a = p_g = n - 3$;

oppure

(γ) $\left\{\right.$ $\sigma = 1, 2, \ldots \left(\sigma \leq \left[\frac{2n-3}{3}\right]\right)$ punti tripli infinitamente vicini ad O, che portano $p = p_a = p_g = n - 2 - \sigma$.

Se la K_{2n} possiede altre singolarità, il suo ordine può essere abbassato con una trasformazione birazionale del piano.

In conclusione: *le superficie regolari con* $p^{(1)} = 1$, $p_g P_{12} > 1$, *di determinante* 1, *formano un'infinità numerabile di famiglie di piani doppi, la cui curva di diramazione ha l'ordine minimo*

$$2n = 8, 10, \ldots$$

Ad ogni valore di n *corrispondono* $\left[\frac{2n-3}{2}\right] + 2$ *famiglie di superficie, per cui*

$$p = p_a = p_g = n - 2, n - 3, \ldots n - 2 - \left[\frac{2n-3}{3}\right]$$

$$P_i = i(p - 1) + 1;$$

vi sono due famiglie distinte per $p = n - 3$.

Le famiglie suindicate si possono caratterizzare come segue:

famiglia α): $p = n = 2$; *piano doppio privo di curve eccezionali*, con curva di diramazione K_{2n} d'ordine $2n$, dotata di punto $(2n - 3)$ plo;

famiglia β): $p = n - 3$; *quadrica doppia priva di curve eccezionali*, con curva di diramazione, K_{2n}, d'ordine $2n$, composta di una generatrice r e d'una curva K_{2n-1} d'ordine $2n - 1$, trisecante le generatrici dell'altro sistema;

famiglia γ):

$$\left(p = n - 2 - \sigma,\ \sigma = 1, 2, \ldots \left[\frac{2n-3}{3}\right]\right);$$

cono doppio, d'ordine $\sigma + 1$ *in* $S_{\sigma+2}$, *privo di curve eccezionali*, con curva di diramazione K_{2n} d'ordine $2n$, trisecante le generatrici.

9. È facile determinare la *base* delle superficie F' delle famiglie α), β), γ). Anzitutto osserviamo che, *in generale non vi sono, nel fascio di*

curve ellittiche C, *curve spezzate*. Curve C spezzate si presenteranno infatti quando la K_{2n} possieda un punto doppio o quando vi sia una tangente in O che tocca altrove K_{2n}; circostanze che non si avverano per la *più generale* superficie di alcuna delle famiglie suddette.

Ora si consideri sopra F' una curva qualsiasi χ, secante in $\nu > 1$ punti le C. Sopra F' esiste già — per ipotesi — una curva L, unisecante la C, corrispondente, sul piano doppio, al punto $(2n-3)$-plo di K_{2n}. Si può quindi (1) costruire su F' una curva L_1 che seghi le C in *un* punto il quale, sommato con l'intersezione di L contata $\nu - 1$ volte, dia un gruppo equivalente all'intersezione di χ; si avrà dunque, per un noto criterio di equivalenza (2),

$$L_1 + (\nu - 1)\, L = \chi .$$

Si deduce, di qui, che *la base di una superficie* $F'(p^{(1)} = 1 , p_g P_4 > 1)$ *di determinante* 1, *è costituita dal fascio di curve ellittiche* C *e da curve unisecanti le* C.

Ora si cerchi di determinare sul piano doppio. con una K_{2n} di diramazione, immagine di F', una curva K_m d'ordine m, passante $m-1$ volte per il punto $(2n-3)$plo di K_{2n}, la quale rappresenti una curva di F' unisecante le C. Il calcolo di costanti che a tale scopo ho svolto nella citata Nota del gennaio 1912, è affetto di un errore che deve correggersi nel senso qui indicato; si correggerà quindi l'enunciato che ne consegue, che pure viene appresso riferito nella forma rettificata.

Le K_m con O $(m-1)$plo dipendono linearmente da

$$2m$$

costanti. Affinchè una K_m (d'ordine dispari) rappresenti *due* unisecanti le C su F', occorre che i

$$2n + 3(m-1)$$

punti intersezioni di essa con K_{2n} si riducano a

$$n + \frac{3(m-1)}{2}$$

contatti; ed occorre, altresì che gli $m-1$ punti di K_m infinitamente vicini ad O si riducano a

$$\frac{m-1}{2}$$

coppie di punti coincidenti.

Si hanno dunque

$$n + 2(m-1)$$

(1) Enriques, Nota citata, Lincei, gennaio 1912.

(2) Severi, *Il teorema d'Abel sulle superficie algebriche* (n. 6), Annali di Mat. 1905.

condizioni da soddisfare coi $2m$ parametri della K_m, il che è, *in generale*, impossibile. Affinchè esista una K_m rispondente al problema, bisogna [nel caso α)] che la K_{2n} soddisfi a

$$p = n - 2$$

condizioni.

Se la K_{2n} ha un punto 4-plo A fuori di O, le K_m per A dipendono da

$$2m - 1$$

costanti e le condizioni richieste sono 2 di meno. Si hanno dunque, nel caso β),

$$p = n - 3$$

condizioni per l'esistenza di K_m.

Se la K_{2n} ha σ punti tripli infinitamente vicini ad O, le K_m per essi dipendono da

$$2m - \sigma$$

costanti. I punti d'intersezione con K_{2n}, fuori di O, sono

$$2n + 3(m - 1 - \sigma)$$

da ridursi a

$$n + 3\frac{(m - 1 - \sigma)}{2}$$

contatti; e i punti infinitamente vicini ad O, oltre i punti tripli, sono

$$m - 1 - \sigma$$

da ridursi a

$$\frac{m - 1 - \sigma}{2}$$

coppie di punti coincidenti. Quindi le condizioni per l'esistenza della K_m richiesta, sono, nel caso γ),

$$n + 2(m - 1 - \sigma) - (2m - \sigma) = n - 2 - \sigma = p.$$

Si conclude che:

Sulle superficie F' *la base è in generale costituita dal fascio di curve ellittiche* C *e dalla loro unisecante; affinchè esista un'altra curva unisecante la* C, *indipendente dalla prima, la superficie deve soddisfare a p condizioni. Queste condizioni caratterizzano le superficie con un gruppo discontinuo di trasformazioni birazionali in se stesse* [1].

[1] Cfr. Enriques, *Sulle superficie algebriche che ammettono una serie discontinua di trasformazioni birazionali*, Rendic. Lincei (1905).

Una superficie F^d di determinante F^d avrà pure in generale il numero-base nguale a 2; e le *condizioni* perchè la base sia più ampia in guisa che esista un *gruppo discontinuo* di trasformazioni [1], si riducono alle condizioni analoghe per la superficie di determinante 1, F', che corrisponde a F^d (Cfr. Nota I).

Così, p. es., le superficie d'ordine $n > 3$, con retta $(n-3)$ pla, sono superficie con $p^{(1)} = 1$, possedenti un fascio di cubiche (determinante 3), le quali non ammettono in generale un gruppo discontinuo di trasformazioni in se stesse.

10. Calcoliamo ora il numero M dei moduli appartenenti alle famiglie $\alpha)$, $\beta)$, $\gamma)$ di superficie regolari F' (*n* 8).

$\alpha)$ $(p = n-2)$. Una K_{2n} con un punto $(2n-3)$ plo fisso dipende da

$$8n-3 = \frac{2n(2n+3)}{2} - \frac{(2n-3)(2n-2)}{2}$$

costanti. Essendoci ∞^6 omografie piane che lasciano fermo il punto suddetto, si otterranno

$$M = 8n-9 = 8p+7$$

moduli.

$\beta)$ $(p = n-3)$. Le K_{2n} piane, aventi un punto $(2n-2)$ plo A e un punto 4-plo B, dipendono da

$$8n-13 = \frac{2n(2n+3)}{2} - \frac{(2n-3)(2n-2)}{2} - 10$$

costanti. Tenendo conto che ci sono ∞^6 trasformazioni quadratiche lascianti invariato il sistema delle coniche per A e B, si deduce

$$M = 8n-19 = 8p+5 .$$

$\gamma)$ $(p = n-2-\sigma)$. Le K_{2n} con un punto $(2n-3)$-plo e σ punti tripli infinitamente vicini, dipendono da

$$8n-3-6\sigma$$

costanti. Bisogna defalcare l'infinità delle trasformazioni proiettive del cono razionale normale d'ordine $\sigma+1$ in $S_{\sigma+2}$, che è

$$\sigma+6 .$$

Si ottiene quindi

$$M = 8n-7\sigma-9 ,$$

cioè

$$M = 8p+\sigma+7 .$$

Questi numeri dànno luogo ad alcune osservazioni.

[1] Loc. cit.

Le superficie regolari di genere superficiale $p_a = p_g = p$, e di genere lineare $p^{(1)}$ ($P_{12} > 0$), contengono, in generale [1],

$$M = 9p - 2p^{(1)} + 12 + \Theta$$

moduli, dove, *in ogni caso*,

$$\Theta \geq 0 .$$

Ora, per le superficie α) si trova

$$M = 8p - 2p^{(1)} + 9 , \qquad (p^{(1)} = 1)$$

per le β)

$$M = 8p - 2p^{(1)} + 7 ,$$

per le γ)

$$M = 8p - 2p^{(1)} + \sigma + 9 .$$

Accade dunque che nei casi α) β) e nel caso γ) per $\sigma \leq p + 2$, il numero dei moduli da cui dipendono le superficie F′ risulta inferiore a quello che viene indicato dalla formula generale:

La contraddizione apparente si risolve osservando che le superficie F′ *appartengono ad una più ampia famiglia di superficie con* $p^{(1)} = 1$, *di determinante* 2, *aventi il medesimo genere* p; entro questa famiglia, le F′ si distinguono per una *particolarità aritmetica* che diminuisce il numero dei moduli.

Infatti, il piano doppio con K_{2n} di diramazione dotata d'un punto $(2n-3)$-plo, è un caso particolare del piano doppio con K_{2n}, di diramazione dotata di un punto $(2n-4)$-plo. I moduli di queste ultime superfici F^2 risultano

$$M = 10n - 12 = 10p + 8 ,$$

cioè

α)
$$M = 10p - 2p^{(1)} + 10 .$$

Similmente, il piano doppio con K_{2n} di diramazione dotata d'un punto $(2n-3)$-plo e d'un punto 4-plo, è caso particolare del piano doppio con K_{2n} di diramazione dotata d'un punto $(2n-4)$-plo e d'un punto 4-plo, il quale contiene

$$M = 10n - 22 = 10p + 8 ,$$

cioè

β)
$$M = 10p - 2p^{(1)} + 10$$

moduli.

Onde risulta che, nei casi α) e β),

$$M = 10p - 2p^{(1)} + 10 \geq 9p - 2p^{(1)} + 12$$

se

$$p > 1 .$$

(1) Enriques, Rendic. Acc. Lincei, giugno 1908.

Per $p = 1$ manca *un* modulo, e ciò corrisponde al fatto che le nostre superficie coi generi $p = P_2 = 1$, contenenti un fascio di curve ellittiche, fan parte di una più ampia famiglia di superficie cogli stessi generi, che non contengono fasci di curve ellittiche: tali sono, nel caso α), i piani doppî con sestica K_6 di diramazione affatto generale; e nel caso β) le superficie del 4° ordine, che solo in casi particolari si riducono a quadriche doppie con curva K_8 di diramazione.

Resta infine da considerare il caso γ) per

$$\sigma < p + 3\,,$$

cioè per

$$\sigma \leq p + 2 \qquad (p = n - 2 - \sigma)$$

$$\sigma \leq \frac{n-2}{2} + 1.$$

E per spiegare la circostanza segnalata, basta notare che, in questo caso, il piano doppio con K_{2n} di diramazione dotata di un punto O $(2n-3)$-plo e σ punti tripli infinitamente vicini, è un *caso particolare* di quello con curva di diramazione K_{2n} dotata di un punto $(2n-4)$-plo e di σ punti quadrupli; piano doppio che si riduce ad avere una curva di diramazione d'ordine più basso, e che contiene un maggior numero di moduli.

Geologia. — *Sulla presenza di una breccia ossifera quaternaria nelle Formiche di Grosseto.* Nota del Corrispondente Federico Millosevich.

Nel luglio dell'anno scorso, S. M. il Re mi fece pervenire, per mezzo del suo primo aiutante di campo generale Brusati, alcuni campioni di rocce raccolti in uno dei suoi viaggi nel Tirreno e precisamente nelle isolette dette le Formiche di Grosseto.

Mentre compio il gradito dovere di esprimere i sensi della mia profonda gratitudine a S. M. il Re per aver voluto personalmente contribuire ai miei studî mineralogici e litologici sull'arcipelago Toscano, sono ben lieto di poter nello stesso tempo comunicare all'Accademia qualche breve notizia intorno ad alcuni di detti campioni, che hanno importanza per la storia geologica delle isole del Tirreno.

Le Formiche di Grosseto formano un piccolo gruppo a breve distanza dalla costa della Maremma Toscana. L'isola maggiore è situata ad una ventina di chilometri all'incirca a ponente di Talamone e si solleva nel suo punto più alto soltanto 11 metri sul livello del mare; la sua lunghezza nell'asse maggiore sorpassa appena il mezzo chilometro. Un'altra isoletta di

dimensioni minori è appena alta 6 m. sul livello del mare; due scogli completano il gruppo (1).

Per la loro piccolezza e nessuna importanza, queste isole non attrassero l'attenzione dei geologi, cosicchè niente di particolareggiato si sa su di esse. Il Pareto (2) soltanto dedica qualche parola alla loro costituzione geologica e le dice formate da calcare giurassico. Il Lotti (3), senza farne cenno particolare nel testo, le indica, nella carta geologica, col colore del calcare retico, il quale costituisce anche l'isola di Giannutri ed ha una grande estensione nel promontorio Argentario e nei Monti dell'Uccellina, che si trovano presso la costa maremmana dirimpetto alle Formiche.

I campioni da me esaminati permettono di stabilire che, oltre al calcare retico vi sono in queste isolette dei lembi di terreno quaternario recente.

Fra di essi, quelli che presentano maggior importanza sono dei blocchi di una breccia rossastra con frammenti angolosi di calcare e grossi pezzi di ossa.

Della calcite cristallina a struttura stalattitica, o lamellare spatica, o granulare od anche in grandi ma imperfetti cristalli a terminazione romboedrica, riunisce e cementa i frammenti riempiendo anche le cavità delle ossa. Altri campioni sono costituiti soltanto da queste varietà di calcite.

Purtroppo, la determinazione delle specie cui appartengono le ossa della breccia riesce difficilissima se non impossibile, perchè mancano le facce articolari e si tratta di frammenti rotti prima di cementarsi. Evidentemente sono avanzi fossili di ruminanti; e l'illustre collega De Stefani, che gentilmente volle esaminare i campioni, è di parere che sieno da attribuire al genere *Cervus*, senza che sia possibile una determinazione specifica.

È noto che brecce ossifere consimili, talune anche con abbondante fauna di mammiferi, sono state osservate e descritte in altre isole del Tirreno, ed attribuite al quaternario recente: tali sono quelle dell'isola di Pianosa, quella della Caverna degli Orsi a Terranera presso Longone nell'Elba e quella della Caverna di Punta degli Stretti sull'Argentario, che è anch'esso un'isola riunita di recente alla terraferma. Il Forsyth Major (4) — che, come è noto, è stato lo scienziato che con argomenti specialmente zoologici e paleontologici fu il più strenuo assertore della teoria della cosiddetta Tirennide — parla di un ritrovamento consimile nell'isola di Giannutri.

1) Carta d'Italia dell'Ist. geogr. militare Foglio 135. Tavoletta di Talamone al 50000.
Pareto L., *Costituzione geologica delle isole di Pianosa, Giglio, Giannutri, Monte Cristo e Formiche di Grosseto.* Atti della V Riunione degli scienziati italiani (Lucca, 1843, pag. 270).

(2) Lotti B., *Geologia della Toscana.* R. Ufficio Geologico, Roma, 1910, con carta geologica.

(4) C. J. Forsyth Major, *L'origine della fauna nelle nostre isole.* Proc. verb. Soc. tosc. sc. nat., Pisa, III, 1881. *Die Thyrrenis*, Kosmos, VII, 1883.

Senza pretendere di entrare nella vessata questione della Tirennide ancora dibattuta fra i geologi, mi limito a segnalare l'importanza del fatto, che anche nelle piccole Formiche di Grosseto, ormai battute e quasi demolite dal mare, si trovino, come in altre isole del Tirreno, gli avanzi di una fauna numerosa, alla cui vita era certamente necessaria una terra ben più vasta, di cui le isole attuali possono non esser altro che l'ultimo residuo.

Fisiologia — *Ricerche sui muscoli striati e lisci degli animali omeotermi. P. I. Dei fenomeni tonici e clonici e della loro genesi nei muscoli striati e lisci.* Memoria del Corrisp. F. Bottazzi.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Matematica. — *Sopra un sistema di equazioni alle derivate parziali che ammettono un teorema nella media.* Nota di Luigi Amoroso, presentata dal Corrisp. E. Almansi.

Il sistema che considero è quello a cui soddisfano la parte reale e il coefficiente dell'immaginario di una funzione di due variabili complesse $x_1 + iy_1$, $x_2 + iy_2$, e cioè

$$(1) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \dfrac{\partial^2 u}{\partial y_1^2} = 0, \quad \dfrac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \dfrac{\partial^2 u}{\partial y_2^2} = 0, \\ \dfrac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} + \dfrac{\partial^2 u}{\partial y_1 \partial y_2} = 0, \quad \dfrac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial y_2} - \dfrac{\partial^2 u}{\partial x_2 \partial y_1} = 0. \end{cases}$$

Secondo il teorema di Gauss, una funzione $u\,(x, y)$, armonica in un certo campo finito, è, in ogni punto, la media dei valori che essa prende sopra ogni circonferenza, che ha centro in quel punto; e viceversa — secondo il Levi [1] — ogni funzione $u\,(x, y)$ continua entro un certo campo, che inoltre in ogni punto abbia come valore la media dei valori che assume sopra una circonferenza arbitraria di centro quel punto, è armonica.

Segue, come corollario immediato, che, se $u\,(x_1, y_1 \mid x_2, y_2)$ è una funzione armonica tanto rispetto alla coppia di variabili x_1, y_1, quanto rispetto alla coppia di variabili x_2, y_2, entro un campo finito S a quattro dimensioni, essa assume, in ogni punto $x_1, y_1 \mid x_2, y_2$ di questo campo, la media

[1] Cfr. E. E. Levi, *Sovra una proprietà caratteristica delle funzioni armoniche*, Rend. Accad. Lincei, vol. XVIII, serie 5ª, 1° sem., fasc. 1°, 1909. Sullo stesso argomento cfr. V. Volterra, *Alcune osservazioni sopra proprietà atte ad individuare una funzione*, Rend. Accad. Lincei, serie 5ª, vol. XVIII, 1909; Tonelli, Rend. Accad. Lincei, serie 5ª, vol. XVIII, 1909; Vitali, Rend. Accad. Lincei, serie 5ª, vol. XXI, 1912.

dei valori, che assume sopra la intersezione completa delle due varietà a tre dimensioni

$$(2)\quad (X_1 - x_1)^2 + (Y_1 - y_1)^2 = R_1^2\ ,\ (X_2 - x_2)^2 + (Y_2 - y_2) = R_2^2\ ,$$

R_1 , R_2 essendo *costanti arbitrarie*.

In formule, è

$$(3)_1\quad u(x_1\ ,\ y_1 \mid x_2\ ,\ y_2) = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} u(x_1 + R_1\cos\theta_1\ ,\ y_1 + R_1\operatorname{sen}\theta_1 \mid x_2 + R_2\cos\theta_2\ ,\ y_2 + R_2\operatorname{sen}\theta_2)\,d\theta_1\,d\theta_2\ .$$

E, *viceversa*, ogni funzione $u\ (x_1\ ,\ y_1 \mid x_2\ ,\ y_2)$, continua entro un certo campo S a quattro dimensioni, che assuma, in ogni punto $x_1\ ,\ y_1 \mid x_2\ ,\ y_2$ di questo campo, la media dei valori che assume sopra la intersezione completa di due varietà (2), R_1 , R_2 essendo costanti arbitrarie, è armonica tanto rispetto alla coppia di variabili $x_1\ ,\ y_1$, quanto rispetto alla coppia di variabili $x_2\ ,\ y_2$.

Ma una funzione armonica in $x\ ,\ y$ è la parte reale di una funzione della variabile complessa $x + iy$: invece, la parte reale di una funzione delle due variabili complesse $x_1 + iy_1$, $x_2 + iy_2$, non solo è armonica rispetto ad ambedue le coppie di variabili $x_1\ ,\ y_1 \mid x_2\ ,\ y_2$, [il che porta che sono verificate le due equazioni (1) della prima orizzotale], ma soddisfa *a tutte e quattro* le equazioni del sistema (1); onde il corollario precedente, se dà una proprietà di questo sistema, non dà tuttavia una proprietà *caratteristica* del sistema stesso.

2. È notevole che una tale proprietà caratteristica si ottiene, associando alla condizione espressa dalla $(3)_1$ la quale porta sulla media dei valori di u sulle varietà (2), due condizioni che esprimono ancora proprietà delle medie, *convenientemente ponderate*, dei valori di u sempre sulle varietà medesime: e, propriamente, associando alla $(3)_1$ le due seguenti relazioni:

$$(3)_2\quad \begin{cases} \displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} u(x_1 + R_1\cos\theta_1\ ,\ y_1 + R_1\operatorname{sen}\theta_1 \mid x_2 + R_2\cos\theta_2\ , \\ \qquad\qquad y_2 + R_2\operatorname{sen}\theta_2)\cos(\theta_1 - \theta_2)\,d\theta_1\,d\theta_2 = 0\ , \\ \displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} u(x_1 + R_1\cos\theta\ ,\ y_1 + R_1\operatorname{sen}\theta_1 \mid x_2 + R_2\cos\theta_2\ , \\ \qquad\qquad y_2 + R_2\operatorname{sen}\theta_2)\operatorname{sen}(\theta_1 - \theta_2)\,d\theta_1\,d\theta_2 = 0\ . \end{cases}$$

Sussistono invero le due proposizioni seguenti, detto (3) il sistema formato dalle $(3)_1$ e $(3)_2$:

I. *Ogni funzione continua entro un certo campo* S *a quattro dimensioni, che verifica ivi al sistema* (3), *è un integrale regolare* [1] *di* (1).

[1] cioè continuo e limitato, colle derivate dei primi due ordini continue e limitate.

II. *Viceversa, un integrale di* (1) *regolare* (1) *verifica, nel campo in cui è definito, al sistema* (3).

DIMOSTRAZIONE DELLA PRIMA PROPOSIZIONE.

3. Sia u una funzione continua entro un campo S a 4 dimensioni, che ivi verifica al sistema (3).

Dalla $(3)_1$, applicando la formula (4) del Levi (Nota citata), segue che esiste $\frac{\partial u}{\partial x_1}$ e che

$$(4)\qquad \frac{\partial u}{\partial x_1} = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\partial u}{\partial x_1}\,d\theta_1\,d\theta_2 = \\ = \frac{1}{4\pi^2 R_1}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos\theta_1\, u\,d\theta_1\,d\theta_2\,,$$

e, analogamente,

$$(5)\qquad \frac{\partial u}{\partial y_1} = \frac{1}{4\pi^2 R_1}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\operatorname{sen}\theta_1\, u\,d\theta_1\,d\theta_2\,,\ \text{ecc.}$$

Ma allora, poichè dalla $(3)_1$, derivando sotto il segno

$$\frac{\partial u}{\partial x_1} = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\partial u}{\partial x_1}\,d\theta_1\,d\theta_2\,,$$

risulta che anche $\frac{\partial u}{\partial x_1}$ verifica alla stessa $(3)_1$ consegue, applicando di nuovo le formule precedenti:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} = \frac{1}{4\pi^2 R_1}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos\theta_1\frac{\partial u}{\partial x_1}\,d\theta_1\,d\theta_2$$

e, analogamente,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y_1^2} = \frac{1}{4\pi^2 R_1}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\operatorname{sen}\theta_1\frac{\partial u}{\partial y_1}\,d\theta_1\,d\theta_2\,,$$

per cui è (cfr. la Nota citata del Levi alle formule (6) e seguente)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y_1^2} = 0\,,\ \text{ecc.}$$

Infine, analogamente,

$$(6)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 u}{\partial x_1\,\partial x_2} = \dfrac{1}{4\pi^2 R_1}\displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\partial u}{\partial x_2}\cos\theta_1\,d\theta_1\,d\theta_2 \\ \dfrac{\partial^2 u}{\partial y_1\,\partial y_2} = \dfrac{1}{4\pi^2 R_1 R_2}\displaystyle\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\partial u}{\partial y_2}\operatorname{sen}\theta_1\,d\theta_1\,d\theta_2\,; \end{cases}$$

e perciò:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y_1 \partial y_2} = \frac{1}{4\pi^2 R_1} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ \cos\theta_1 \left(\cos\theta_2 \frac{\partial u}{\partial R_2} - \frac{1}{R_2} \frac{\partial u}{\partial \theta_2} \operatorname{sen}\theta_2 \right) + \right.$$

$$\left. + \operatorname{sen}\theta_1 \left(\operatorname{sen}\theta_2 \frac{\partial u}{\partial R_2} + \frac{1}{R_2} \frac{\partial u}{\partial \theta_2} \cos\theta_2 \right) \right\} d\theta_1 \, d\theta_2 =$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 R_1} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\theta_1 - \theta_2) \frac{\partial u}{\partial R_2} \, d\theta_1 \, d\theta_2 +$$

$$+ \frac{1}{4\pi^2 R_1 R_2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \operatorname{sen}(\theta_1 - \theta_2) \frac{\partial u}{\partial \theta_2} \, d\theta_1 \, d\theta_2$$

e infine tenendo conto delle (3)

$$(7) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y_1 \partial y_2} = \frac{1}{4\pi^2 R_1} \frac{\partial u(x_1, y_1 | x_2, y_2)}{\partial R_2} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi^2 R_1 R_2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u \cos(\theta_1 - \theta_2) \, d\theta_1 \, d\theta_2 = 0, \text{ ecc.}$$

Dimostrazione della seconda proposizione.

4. Sia u un integrale di (1), regolare entro un campo S a quattro dimensioni. Per il corollario, di cui al n. 1, u verifica allora alla $(3)_1$: sussistono quindi, secondo quanto precedentemente, al n. 3, abbiamo dimostrato, le formule (4), (5), (6), e analoghe. Ma, per ipotesi,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y_1 \partial y_2} = 0;$$

onde consegue, tenuta presente la (7):

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u \cos(\theta_1 - \theta_2) \, d\theta_1 \, d\theta_2 = 0, \text{ ecc.}$$

Osservazione 1ª.

5. La $(3)_1$ può scriversi

$$r_1 r_2 u(x_1, y_1, x_2, y_2) = \frac{r_1 r_2}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} u(x_1 + r_1 \cos\theta_1, y_1 + r_1 \operatorname{sen}\theta_1 |$$

$$x_2 + r_2 \cos\theta_2, y_2 + r_2 \operatorname{sen}\theta_2) \, d\theta_1 \, d\theta_2,$$

da cui segue, integrando rispetto ad r_1 da O a R_1, e rispetto ad r_2 da O ad R_2, e dividendo per $R_1 R_2$,

$$u(x_1 . y_1 , x_2 , y_2) = \frac{1}{\pi^2 R_1^2 R_2^2} \int_{\sigma_1} \int_{\sigma_2} u(x_1 + R_1 \cos\theta_1 , y_1 + R_1 \operatorname{sen}\theta_1 \mid x_2 + r_2 \cos\theta_2 , y_2 + R_2 \operatorname{sen}\theta_2)\, d\theta_1\, d\theta_2 ,$$

σ_1 essendo, nel piano delle variabili x_1 , y_1, l'area del cerchio che ha centro in x_1 , y_1 e raggio R_1, ecc. — *Questa formula rappresenta una seconda forma, in cui può esser posto il teorema della media.* Analoga trasformazione può farsi per le altre due $(3)_1$.

Vale ancora la pena di osservare che teoremi di media *ponderata*, analoghi a quelli espressi dalle $(3)_2$, si hanno tutte le volte che si sostituiscono le equazioni del secondo rigo di (1) con altre simili equazioni lineari a coefficienti costanti nelle u e nelle derivate. Al variare di queste equazioni, variano le funzioni che danno il peso.

Osservazione 2ª.

6. È assai facile di vedere che l'ipotesi della continuità per la funzione u relativamente alla dimostrazione della prima proposizione è troppo restrittiva. Tenendo presente le citate Note dei prof. Levi, Tonelli, Vitali, si riconosce, a prima vista, che ad essa può sostituirsi un'ipotesi assai più larga e che consiste nel ripetere, per ambedue le coppie di variabili $x_1 , y_1 \mid x_2 , y_2$, le le condizioni che gli autori sopra citati pongono per ciascuna delle due coppie stesse.

Osservazione 3ª.

7. Credo opportuno, terminando, richiamare l'attenzione sopra il fatto che *ogni teorema della media*, in sostanza, porta ad una notevole proprietà dello sviluppo di Fourier. Consideriamo, per es., una funzione u armonica nelle due variabili x ed y: supposto che r , θ denotino un sistema di coordinate polari col polo in x , y lo sviluppo sopra accennato dà

$$u(x + r\cos\theta , y + r \operatorname{sen}\theta) = \\ = A_0 + r(A_1 \cos\theta + A_2 \operatorname{sen}\theta) + r^2 (B_1 \cos 2\theta + B_2 \operatorname{sen} 2\theta) + \ldots ;$$

le A_r , B_r essendo funzioni di x , y. Segue, calcolando i coefficient, di Fourier, e tenendo presente il significato delle A e delle B:

$$u(x , y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} u(x + R\cos\theta , y + r \operatorname{sen}\theta)\, d\theta ,$$

$$\frac{\partial u(x , y)}{\partial x} = \frac{1}{2\pi R} \int_0^{2\pi} u(x + R\cos\theta , y + R \operatorname{sen}\theta) \cos\theta\, d\theta , \ldots \text{ ecc.}$$

formole valide, qualunque sia R al secondo membro.

Il teorema della media porta, in sostanza, a questo: che, *dalla prima di queste formule, relativa alla funzione u*

$$u(x, y) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} u\, d\theta,$$

derivano come conseguenza tutte le altre, relative alle derivate della funzione u, sempre che la precedente si supponga verificata per un punto generico del piano delle variabili x y e per ogni valore generico di R.

Analoga considerazione potrebbe svilupparsi pel teorema dimostrato in questa Nota, relativo al sistema (1).

Meccanica celeste. — *Esame analitico della teoria del Fabry e del Crommelin sull' origine delle comete.* Nota del dott. ing. G. Armellini, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Il prof. A. Crommelin, in un recente articolo intitolato « The origin and nature of comets », pubblicato nella Rivista di scienza (1), ha profondamente studiato il problema dell'origine delle comete.

Egli si domanda (come del resto aveva già scritto il Fabry qualche anno prima) come mai non sia stata fin qui osservata alcuna cometa nettamente iperbolica. Non potendo ammettere che tutti questi astri entrino nella sfera d'attrazione del sole, con velocità estremamente piccola, dichiara che questo fatto costituisce una prova innegabile dell'origine solare delle comete.

Ora a me sembra che tale ragionamento abbia un punto debole: il Crommelin e il Fabry infatti non tengono conto della distanza perielia che deve risultare assai piccola perchè la cometa sia osservabile.

La cometa di Tempel II, p. es., che è una delle più lontane, ha per distanza perielia $p = 2{,}073322$. Per distanze notevolmente maggiori sembra che i raggi solari siano impotenti a determinare nel nucleo cometario lo svolgimento di quelle emanazioni che generano la coda e la chioma. Partendo da questo fatto, e basandomi su concetti generalmente ammessi, io mi propongo di dimostrare che, anche nell'ipotesi che molte comete provengano dall'esterno del sistema solare, la probabilità di osservarne una con orbita nettamente iperbolica risulta sempre immensamente piccola.

La mancanza di tale osservazione non potrà perciò essere invocata come argomento decisivo contro l'ipotesi stessa, come fanno il Fabry ed il Crommelin.

(1) « Rivista di scienza », anno VII (1910), vol. IV.

Formule di partenza.

Prendendo per centro il sole S, immaginiamo una sfera σ di raggio r, tale che, in essa, l'attrazione solare sia preponderante rispetto a quella degli astri. Indichiamo con $N(v, r)$, o semplicemente con N, il numero delle comete che entrano in σ, in un certo tempo τ, con velocità fisicamente uguale a v. Sceglieremo τ in modo che N risulti possibilmente grande, tanto da poter applicare senza errore sensibile il noto teorema di Bernouilli.

Indichiamo con $\varphi(\omega, r)d\omega$ la probabilità che l'angolo d'incidenza (contato dalla normale interna), con cui una delle N comete entra nella sfera σ, sia compreso tra ω e $\omega + d\omega$, ammettendo per semplicità che φ non dipenda dal punto in cui la cometa passa attraverso σ, ma solo da r e da ω.

Avremo allora, qualunque sia r,

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\omega, r)\, d\omega = 1; \tag{1}$$

mentre, d'altra parte, il numero N_α delle comete che entrano in σ con un angolo minore o, al più, eguale ad α, sarà dato prossimamente da

$$N_\alpha = N \int_0^{\alpha} \varphi(\omega, r)\, d\omega. \tag{2}$$

Relazione tra le funzioni φ.

Ciò posto, indichiamo con σ_1 una nuova sfera concentrica ed interna a σ, e con ϱ il suo raggio, $(\varrho < r)$. Si tratta di trovare una relazione tra $\varphi(\omega, r)$ e $\varphi(\omega, \varrho)$.

A tale scopo, supponiamo che una cometa entrata in σ con angolo di d'incidenza λ e con velocità v, entri in σ_1 con angolo d'incidenza μ e con velocità v_1. Le quantità v_1 e μ saranno legate a v e λ dalle relazioni

$$rv \operatorname{sen} \lambda = \varrho v_1 \operatorname{sen} \mu \tag{3}$$

$$\frac{1}{2} v^2 - \frac{Mf}{r} = \frac{1}{2} v_1^2 - \frac{Mf}{\varrho} = h \tag{4}$$

la prima delle quali è data dal teorema delle aree, la seconda da quello delle forze vive: M ed f indicano la massa solare e il coefficiente attrattivo; h è la costante delle forze vive.

Escludiamo le comete ellittiche che non entrano nelle nostre considerazioni, e supponiamo, perciò, $v \geq \sqrt{\frac{2Mf}{r}}$.

Avremo allora, eliminando v_1 tra la (3) e la (4),

$$\frac{\operatorname{sen}\lambda}{\operatorname{sen}\mu} = \frac{\varrho}{r}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{r}\right)}. \tag{5}$$

Il secondo membro (che non può mai annullarsi perchè si ha $\varrho < r$) è una funzione crescente di ϱ, come possiamo facilmente dimostrare prendendone la derivata. Poichè $\operatorname{sen}\mu$, in valore assoluto, deve essere necessariamente minore o, al più eguale, ad 1, ne segue che, delle N comete considerate, entreranno in σ_1 soltanto quelle che hanno traversato la sfera σ con un angolo d'incidenza non superiore a ψ; essendo ψ dato dalla relazione

$$\operatorname{sen}\psi = \frac{\varrho}{r}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{r}\right)}. \tag{6}$$

Soddisfacendo v alla condizione di parabolicità o iperbolicità, risulta $|\operatorname{sen}\psi| \leq \left|\sqrt{\frac{\varrho}{r}}\right| < 1$; e quindi il calcolo è sempre possibile.

Dalla 6), ricordando il teorema di Bernouilli che, come abbiamo detto, può qui applicarsi senza errore, ricaviamo che il numero N_ϱ delle comete che entrano in σ_1 è dato dall'espressione:

$$N_\varrho = N\int_{\omega=0}^{\omega=\text{arc.sen}\frac{\varrho}{r}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{r}\right)}} \varphi(\omega, r)\, d\omega \tag{7}$$

Sia λ minore di ψ: le comete entrate in σ con un angolo d'incidenza minore o, al più, eguale a λ (supponendo sempre la velocita d'ingresso eguale a v), entreranno in σ, con un angolo d'incidenza minore, o, al più, eguale a μ: sen λ e sen μ essendo legati dalla relazione (5).

Noi avremo dunque:

$$N\int_0^{\lambda} \varphi(\omega, r)\, d\omega = N_\varrho \int_0^{\mu} \varphi(\omega, \varrho)\, d\omega, \tag{8}$$

da cui, eliminando N_ϱ per mezzo della (7), avremo:

$$\int_{\omega=0}^{\omega=\mu} \varphi(\omega, \varrho)\, d\omega = \frac{\displaystyle\int_{\omega=0}^{\omega=\text{arc}\left\{\operatorname{sen}=\frac{\varrho}{r}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{r}\right)}\,.\,\operatorname{sen}\mu\right\}} \varphi(\omega, r)\, d\omega}{\displaystyle\int_{\omega=0}^{\omega=\text{arc}\left\{\operatorname{sen}=\frac{\varrho}{r}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{r}\right)}\right\}} \varphi(\omega, r)\, d\omega}, \tag{9}$$

che è la relazione funzionale a cui volevamo giungere. In essa, μ figura come un parametro arbitrario; il quale, per ciò che precede, è evidentemente sottomesso alla condizione $\mu \leq \frac{\pi}{2}$. Facendo, p. es., $\mu = \frac{\pi}{2}$, ritroviamo la formola (1) come caso particolare. Differenziando la (9) rispetto a μ, si otterrebbero altri importanti relazioni, che per brevità tralasciamo perchè non necessarie per ciò che diremo.

PROBABILITÀ DI VEDERE UNA COMETA; VALORE PROBABILE DELLA DISTANZA PERIELIACA, DELL'ECCENTRICITÀ, ECC.

Supponiamo ora data tanto la funzione $\varphi(\omega, r_1)$, relativa al valore particolare del raggio $r = r_1$, quanto il numero N_1 di comete che nel tempo τ entrano nella sfera s di raggio r_1, con velocità v. È facile allora il calcolare quante di esse saranno visibili. Infatti, se noi prendiamo come unità di lunghezza il semiasse dell'orbita terrestre, e costruiamo una seconda sfera avente ancora per centro il sole e il cui raggio sia uguale all'incirca a 2, allora, per ciò chè stato detto in principio, potremo considerare come visibili quelle comete che vi entrano.

Chiamando con n_1 il numero di queste comete, si ha:

$$\frac{n_1}{N_1} = \int_{\omega=0}^{\omega = \text{arc.sen}\frac{2}{r_1}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{r_1}\right)}} \varphi(\omega, r_1)\, d\omega \qquad (10)$$

Possiamo anche calcolare il valore probabile δ dell'angolo d'incidenza con cui le n_1 comete visibili entrano nella sfera di raggio 2, o sfera di visibilità. La quantità δ deve infatti soddisfare alla relazione

$$\int_{\omega=0}^{\omega=\delta} \varphi(r=2\,;\,\omega)\, d\omega = \frac{1}{2}\,. \qquad (11)$$

Ora, $\varphi(r=2\,;\,\omega)$ è incognita, ma noi possiamo valerci dell'equazione funzionale (9). Da essa infatti ricaviamo

$$\int_{\omega=0}^{\omega=\text{arc}\left\{\text{sen}=\frac{2}{r_1}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{r_1}\right)}\cdot\text{sen}\,\delta\right\}} \varphi(\omega, r_1)\, d\omega = \qquad (12)$$

$$= \frac{1}{2}\int_{\omega=0}^{\omega=\text{arc}\left\{\text{sen}=\frac{2}{r_1}\sqrt{1+\frac{2Mf}{v^2}\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{r_1}\right)}\right\}} \varphi(\omega, r_1)\, d\omega\,,$$

e poichè, per ipotesi, $\varphi(\omega, r_1)$ è nota, la (12) ci darà $\text{sen}\,\delta$.

Analogamente potremo conoscere il valore probabile della distanza del perielio e dell'eccentricità delle n_1 comete visibili; la formula (9) ha perciò molta importanza in questa teoria.

APPLICAZIONE AL CASO PARTICOLARE IN CUI SI SUPPONGA CHE LE COMETE, NELLE REGIONI LONTANE DAGLI ASTRI, SI MUOVANO IN MODO CHE TUTTE LE DIREZIONI RISULTINO EGUALMENTE PROBABILI.

Per applicare ora la nostra formula all'esame delle teoria del Crommelin, occorre fare un'ipotesi sulla funzione φ.

Ci fonderemo perciò sul seguente

POSTULATO. — « Facendo astrazione dalle regioni prossime agli astri, « le comete dello spazio si muovono con legge tale che tutte le direzioni « risultano egualmente probabili ». Ammetteremo ancora che *dentro certi limiti*, tutte le velocità siano equamente ripartite.

Prendiamo ora una sfera Σ_1 avente per centro il sole e il cui raggio R sia assai grande: p. es., sia eguale a 100.000 la lunghezza del semiasse dell'orbita terrestre. Nell'interno di questa sfera l'attrazione del sole è certo preponderante; mentre, d'altra parte, dato il grande valore di R, possiamo ammettere, almeno in prima approssimazione, che tutte le direzioni d'ingresso delle comete in Σ_1 sieno ugualmente probabili. Allora la probabilità che l'angolo d'incidenza di una cometa in Σ_1 sia compreso tra 0 o γ, è data dal rapporto tra l'area di una calotta sferica limitata dal parallelo di conlatitudine γ e l'area della semisfera corrispondente.

Abbiamo dunque:

$$\int_{\omega=0}^{\omega=\gamma} \varphi(r=100.000\,;\omega)\,d\omega = 2\,\mathrm{sen}^2\frac{1}{2}\gamma\,; \tag{13}$$

da cui:

$$\varphi(r=100.000\,;\omega) = 2\,\mathrm{sen}\,\omega\,. \tag{14}$$

La (10) ci dà allora, eseguendo i calcoli,

$$\frac{n_1}{N_1} = 1 - \sqrt{1 - 4\,\frac{Rv^2 - 2fM + Rf M}{R^3\,v^2}} \qquad (R = 10^5)\,. \tag{15}$$

Eliminiamo ora v, introducendo la costante delle forze vive, h, data dall'equazione (4); e sostituiamo alle lettere i numeri scegliendo, come è stato detto, per unità di lunghezza il semiasse dell'orbita terrestre e per unità di tempo il giorno solare medio. L'unità di massa può essere qualsiasi, giacchè il prodotto Mf ha le dimensioni $[L^3 T^{-2}]$.

Avremo:

$$(16) \qquad W = \frac{n_1}{N_1} = 1 - \sqrt{1 - \frac{4h + 0{,}000605}{30{,}26 + 10^{10}h}} \qquad (h \geq 0).$$

La quantità W (che chiameremo col nome di coefficiente di visibilità) gode della proprietà che, moltiplicata per il numero N_1 delle comete entrate in Σ_1 dall'esterno ci dà il numero n_1 di esse che risulta probabilmente visibile.

Risultato. — Ora la formola (16) ci mostra che W *decresce in maniera estremamente rapida appena h supera* 0, *cioè appena la traiettoria si allontana dalla parabola cangiandosi in iperbole.*

Supponiamo, per dare un esempio, che cento bilioni di comete (10^{11}) entrino nella sfera Σ_1 o sfera d'attrazione del sole. Se la velocità d'ingresso è inferiore a 130 metri circa al minuto secondo, h è negativa e l'orbita risulta ellittica. Immaginiamo perciò che tutte le velocità d'ingresso siano comprese tra un minimo p. es. di 200 metri e un massimo p. es. di 100 km. al secondo, (massimo notevolmente elevato); e che tra questi limiti siano equamente distribuite.

Divideremo, per semplicità, le nostre comete in cento classi, ammettendo nella 1ª quelle con velocità d'ingresso inferiore ad 1 km; nella 2ª quelle con velocità d'ingresso compresa tra 1 e 2 km, e così di seguito. Per l'ipotesi fatta sull'uniforme distribuzione delle velocità, ogni classe conterrà circa un bilione di comete. Ricordando la nota relazione tra l'eccentricità e, la distanza perieliaca p, e la costante h; poichè per le comete visibili si ha $p \leqq 2$, avremo per queste:

$$(17) \qquad e \leqq 1 + \frac{4h}{Mf}.$$

Servendoci allora del coefficiente W, dato dalla formula (16) sarà facile calcolare la seguente (1):

Tabella.

Classe	Numero delle comete visibili	e	Classe	Numero delle comete visibili	e
1ª	5000	$e \leqq 1{,}0001$	6ª	7	$e \leqq 1{,}05$
2ª	180	$e \leqq 1{,}002$	7ª	5	$e \leqq 1{,}08$
3ª	48	$e \leqq 1{,}009$	8ª	4	$e \leqq 1{,}10$
4ª	20	$e \leqq 1{,}02$	9ª	3	$e \leqq 1{,}13$
5ª	12	$e \leqq 1{,}03$	10ª	2	$e \leqq 1{,}16$
			ecc.	ecc.	

(1) Risultati numerici poco dissimili si avrebbero, sia tenendo conto del moto del sistema planetario nello spazio, sia modificando il postulato in modo che le deboli inclinazioni risultino preferite ecc.

Da questa tabella risulta che per spiegare come le comete fin qui osservate non abbiano mai presentato un'orbita nettamente iperbolica, non è necessario di supporre per tutte un'origine interna al sistema solare. *Anche se molte comete pervenissero dall'esterno, la probabilità di scoprirne una con orbita fortemente iperbolica sarebbe pressochè nulla.* Non può quindi essere considerata come soddisfacente la teoria del Fabry e del Crommelin, i quali hanno creduto che la mancata osservazione di orbite nettamente iperboliche sia una prova incontestabile della origine solare dei nuclei cometarii.

Matematica. — *Sur la représentation des fonctionnelles continues.* Nota II di R. Gateaux, presentata dal Socio V. Volterra.

I. — Préliminaires.

1. Dans deux Notes précédentes (Comptes rendus, 4 aout 1913, Reale Accademia dei Lincei, 21 décembre 1913), j'ai étudié la représentation, par la limite d'une somme d'intégrales multiples, d'une fonctionnelle $U[z]$ définie et continue dans le champ des fonctions $z(\alpha)$, ces fonctions $z(\alpha)$ étant définies, réelles et continues pour $a \leq \alpha \leq b$.

Je me propose d'étudier dans la présente Note ce que deviennent les résultats précédemment obtenus, quand les fonctions $z(\alpha)$ sont définies pour toutes les valeurs réelles de α.

2. Je désignerai par Ω l'ensemble des fonctions $z(\alpha)$ définies, réelles et continues pour toutes les valeurs de la variable réelle α.

$A(\alpha)$ et $B(\alpha)$ étant deux fonctions de Ω telles que $A(\alpha) \leq B(\alpha)$, je désignerai par $\Omega\ (A, B)$ l'ensemble des fonctions $z(\alpha)$ de Ω, telles que

$$A(\alpha) \leq z(\alpha) \leq B(\alpha).$$

Je dirai que la fonction $z_1(\alpha)$ a pour limite la fonction $z_2(\alpha)$, si $z_1(\alpha)$ tend vers $z_2(\alpha)$ pour chaque valeur de α, la convergence étant uniforme dans tout intervalle fini.

D'après cela, je puis définir un écart de deux fonctions $z_1(\alpha), z_2(\alpha)$. Je considère la fonction du nombre positif l:

$$\frac{1}{l} + \text{maximum dans } (-l, l) \text{ de } |z_1(\alpha) - z_2(\alpha)|.$$

Cette fonction de l admet un minimum que j'appellerai *écart des fonctions* $z_1(\alpha), z_2(\alpha)$. Il est aisé de voir qu'il possède bien les propriétés d'un écart.

Les expressions *fonctionnelle continue*, *fonctionnelle uniformément continue*, *ensemble compact de fonctions* ont maintenant un sens parfaitement

déterminé (Voir par exemple: Fréchet, Thèse, Circolo matematico di Palermo, 1906).

3. J'emploierai, pour représenter approximativement une telle fonctionnelle, des expressions de la forme:

$$(1)\quad V^{(n)}|[z]| = K_0 + \sum_{s}^{1,\dots,r} \int_{-n}^{n} \cdots \int_{-n}^{n} K_s(\alpha_1, \dots, \alpha_s)\, z(\alpha_1) \dots z(\alpha_s)\, d\alpha_1 \dots d\alpha_s .$$

K_0 est une constante; K_s, une fonction continue par rapport à l'ensemble de ses variables; n est un entier positif, qui, adjoint à la lettre V comme indice supérieur, indique uniquement les limites entre lesquelles sont prises les intégrales. Pour distinguer entre elles plusieurs expressions (1), j'affecterai la lettre V d'indices inférieurs, qui devront également affecter K_0, K_s, r.

4. Dans les paragraphes II et III, toutes les fois qu'un passage à la limite sera indiqué il sera sous-entendu que la convergence est uniforme dans tout ensemble compact des fonctions considérées, soient z, soient z et δz.

II. — Représentation d'une fonctionnelle continue.

1. Une méthode analogue à celle qui est indiquée dans la première Note citée conduit aux résultats suivants:

2. *Soit* $U|[z]|$ *une fonctionnelle réelle, définie et continue soit dans* Ω, *soit dans* $\Omega(A, B)$. *On peut déterminer une suite* $V_n^{(n)}|[z]|$ *telle que*:

$$U|[z]| = \lim_{n\to\infty} V_n^{(n)}|[z]|.$$

3. Définissons la variation première d'une fonctionnelle $U|[z]|$ par l'égalité:

$$\delta U|[z, \delta z]| = \frac{d}{d\lambda} U_{(\lambda=0)}|[z + \lambda\delta z]|$$

Dans chacun des deux cas précédents, supposons que $U|[z]|$ *admette une variation première* $\delta U|[z, \delta z]|$ *définie et continue par rapport à l'ensemble des fonctions* $z, \delta z$, *quelle que soit* z *appartenant au domaine d'existence de* U, *et quelle que soit la fonction continue* δz. *On peut choisir les expressions* $V^{(n)}$ *des seconds membres de telle sorte que la variation première de* U *soit la limite des variations premières des* $V^{(n)}$.

4. Les $V^{(n)}$ ont une variation première linéaire par rapport à δz. La variation première de U, qui en est la limite, est donc distributive par rapport à δz. Comme elle est continue, elle est linéaire. D'où une condition suffisante pour que la variation première d'une fonctionnelle soit linéaire:

Considérons la fonctionnelle $U[z]$ *définie, réelle et continue, soit dans* Ω, *soit dans* $\Omega(A, B)$. *Supposons qu'elle admette une variation première* $\delta U[z, \delta z]$ *continue par rapport à l'ensemble des fonctions* $z, \delta z$, *quelle que soit* z *appartenant au domaine d'existence de* U, *et quelle que soit la fonction continue* δz. *Cette variation première est linéaire par rapport à* δz.

III. — Représentation d'une fonctionnelle d'ordre entier.

Désignons par Ω' l'ensemble des fonctions $z(\alpha) = x(\alpha) + iy(\alpha)$, définies et continues pour toutes les valeurs de la variable réelle α. Définissons la limite et l'écart pour les fonctions $z(\alpha)$ comme au paragraphe I.

Nous dirons qu'une fonctionnelle $U[z]$ définie dans Ω' est *d'ordre* m, si elle est continue, et si $U[\lambda z + \lambda' z']$ est un polynome de degré m par rapport aux nombres complexes λ, λ'.

Si ce polynome est homogène de degré m, nous dirons que la fonctionnelle est *homo- gène d'ordre* m.

Si $U[z]$ *est une fonctionnelle d'ordre* m, *on peut la mettre sous la forme*:

$$U[z] = U_0 + U_1[z] + \cdots + U_p[z] + \cdots + U_m[z],$$

U_0 *étant une constante,* U_p *une fonctionnelle homogène d'ordre* p, *qui admet la représentation suivante*:

$$U_p[z] = \lim_{n \to \infty} \int_{-n}^{n} \cdots \int_{-n}^{n} K_n(\alpha_1, \ldots, \alpha_p)\, z(\alpha_1) \ldots z(\alpha_p)\, d\alpha_1 \ldots d\alpha_p,$$

K_n *étant une fonction complexe continue de* p *variables réelles.*

En particulier, $U_1[z]$ étant une *fonctionnelle linéaire* :

$$U_1[z] = \lim_{n \to \infty} \int_{-n}^{n} K_n(\alpha)\, z(\alpha)\, d\alpha .$$

IV. — Conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une fonctionnelle définie dans $\Omega(A, B)$ soit limite d'expressions (1), la convergence étant uniforme.

Nous avons obtenu (II, 2) une représentation d'une fonctionnelle définie dans $\Omega(A, B)$, en la supposant simplement continue. Dans cette hypothèse, la convergence est uniforme, non pas dans tout le domaine, mais dans tout ensemble compact de fonctions. Restreignant la généralité des fonctionnelles considérées, le théorème suivant nous donne une représentation avec convergence uniforme dans tout le domaine $\Omega(A, B)$.

THÉORÈME. — *Soit* $U|[z]|$ *une fonctionnelle définie dans* $\Omega(A, B)$. *Pour qu'on puisse déterminer une suite*

$$(2) \qquad V_1^{(1)}|[z]|, V_2^{(2)}|[z]|, \ldots, V_n^{(n)}|[z]|, \ldots$$

tendant vers $U|[z]|$, *la convergence étant uniforme dans* $\Omega(A, B)$, *il faut et il suffit qu'étant donné* ε *positif,*

1°) *on puisse déterminer* l *et* η *tels que, si* $z_1(\alpha)$ *et* $z_2(\alpha)$ *satisfont dans l'intervalle* $(-l, l)$ *à l'inégalité* $|z_1(\alpha) - z_2(\alpha)| < \eta$, *on ait* $|U[z_1]| - U|[z_2]|| < \varepsilon$;

2°) *on puisse déterminer un intervalle* $(-l', l')$ *et une division de cet intervalle en intervalles partiels, tels que, si* $z_1(\alpha), z_2(\alpha)$ *ont même valeur moyenne dans chacun d'eux, on ait* $|U[z_1]| - U|[z_2]| < \varepsilon$.

La condition 1°) peut encore s'énoncer: *que* $U|[z]|$ *soit uniformément continue dans* $\Omega(A, B)$.

A) La condition est nécessaire. Je suppose que U soit limite d'une suite (2), la convergence étant uniforme; et je veux démontrer qu'elle satisfait aux conditions 1°) et 2°).

Soit ε le nombre positif arbitraire. Je puis déterminer n tel que:

$$(\alpha) \qquad |U[z]| - V_n^{(n)}[z]| < \frac{\varepsilon}{4}.$$

Je prends alors $l = l' = n$. $V_n^{(n)}[z]|$ ne dépendant de z que dans l'intervalle fini $(-n, n)$, d'après le théorème démontré dans la deuxième Note citée (1) (I, 1), on peut déterminer η tel que, si l'on a dans cet intervalle $|z_1 - z_2| < \eta$, on ait aussi:

$$|V_n^{(n)}|[z_1]| - V_n^{(n)}|[z_2]|| < \frac{\varepsilon}{2};$$

et, en se reportant à l'inégalité (α):

$$|U|[z_1]| - U|[z_2]|| < 2\frac{\varepsilon}{4} + \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon.$$

On peut de même déterminer une division de l'intervalle $(-n, n)$ en intervalles partiels, tels que, si z_1, z_2 ont même valeur moyenne dans chacun d'eux, on ait:

$$|V_n^{(n)}[z_1]| - V_n^{(n)}|[z_2]|| < \frac{\varepsilon}{2},$$

(1) Dans cette Note, l'intervalle de variation de α est $(0, 1)$ et les fonctions $z(\alpha)$ sont comprises entre deux constantes A et B. Mais le théorème s'étend immédiatement au cas où l'intervalle $(0, 1)$ est remplacé par $(-n, n)$ et les constantes A, B par $A(\alpha)$, $B(\alpha)$.

et, d'après (α):

$$|U[z_1]| - U_1[z_2]|| < 2\,\frac{\varepsilon}{4} + \frac{\varepsilon}{2} = \varepsilon\,.$$

B) La condition est suffisante. Je suppose que U satisfasse aux conditions 1°) et 2°). Je me donne ε positif, et je me propose de former une expression $V^{(n)}|[z]|$ telle que:

$$U[z]| - V^{(n)}|[z]|| < \varepsilon\,.$$

a) Je considère la fonction $C(\alpha) = \frac{A(\alpha) + B(\alpha)}{2}$. Soit un intervalle $(-l, l)$, l étant un nombre positif quelconque. Je réserverai la notation $t(\alpha)$ pour désigner une fonction discontinue, égale, dans l'intervalle fermé $(-l, l)$, à une fonction continue comprise (au sens large) entre $A(\alpha)$ et $B(\alpha)$, et égale à $C(\alpha)$ hors de cet intervalle.

Soit h un nombre positif. Je désignerai par $\theta_h(\alpha)$ une fonction de $\Omega(A, B)$ égale à $t(\alpha)$ hors des intervalles $(-l-h, -l), (l, l+h)$, et ayant, dans chacun de ces intervalles même valeur moyenne que $C(\alpha)$.

Je démontre que si h tend vers 0, $U|[\theta_h]|$ tend vers une limite, que j'attache à $t(\alpha)$ et que je note $U|[t]|$.

b) Je remarque que $U_1[t]|$ ne dépend que des valeurs de $t(\alpha)$ correspondant à $-l \leq \alpha \leq l$.

Je démontre ensuite qu'étant donné ε_1 positif, on peut déterminer une division de l'intervalle $(-l, l)$ telle que, si t_1, t_2 ont même valeur moyenne dans chaque intervalle partiel, on ait $|U|[t_1]| - U_1[t_2]| < \varepsilon_1$.

Puis, que $U|[t]|$ est uniformément continue.

c) Ces préliminaires établis, je puis déterminer un intervalle $(-n, n)$ (n entier positif) tel que, si z_1, z_2 diffèrent seulement hors de cet intervalle, on ait $|U|[z_1]| - U_1[z_2]|| < \frac{\varepsilon}{2}$.

À toute fonction $z(\alpha)$ de $\Omega(A, B)$, je fais correspondre la fonction $t(\alpha)$ relative à l'intervalle $(-n, n)$ et qui se confond avec $z(\alpha)$ dans cet intervalle. On voit facilement que:

$$(\beta) \qquad |U_1[z]| - U|[t]|| \leq \frac{\varepsilon}{2}\,.$$

Mais $U|[t]|$ satisfaisant aux conditions *b*), d'après le théorème démontré dans la deuxième Note citée (I, 1), je puis déterminer une expression:

$$K_0 + \sum_{s}^{1,\ldots,r} \int_{-n}^{n} \cdots \int_{-n}^{n} K_s(\alpha_1, \ldots, \alpha_s)\, z(\alpha_1) \ldots z(\alpha_s)\, d\alpha_1 \ldots d\alpha_s$$

que je puis désigner par $V^{(n)}[[z]]$, telle que ($z \equiv t$ dans l'intervalle $(-n, n)$):

$$|U[[t]] - V^{(n)}[[z]]| < \frac{\varepsilon}{2}.$$

Et en se reportant à l'inégalité (β), il vient:

$$|U[[z]] - V^{(n)}[[z]]| < \varepsilon.$$

$V^{(n)}[[z]]$ répond à la question.

Matematica. — *Sur les fonctionnelles d'ordre entier d'approximation.* Nota di R. Gateaux, presentata dal Socio V. Volterra.

Matematica. — *Sur les involutions douées d'un nombre fini de points unis, appartenant à une surface algébrique.* Nota di Lucien Godeaux, presentata dal Corrispondente Francesco Severi.

Matematica — *Teoremi di unicità nei problemi dei valori al contorno per le equazioni ellittiche e paraboliche.* Nota di Mauro Picone, presentata dal Socio L. Bianchi.

Matematica. — *Sur les fonctions permutables analytiques.* Nota II di Joseph Pérès, presentata dal Socio V. Volterra.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulle equazioni integrali di prima specie del tipo Fredholm.* Nota II di Carlo Severini, presentata dal Socio S. Pincherle.

Come nella Nota I [1], data l'equazione integrale di prima specie

$$(1) \qquad \int_a^b K(x, y) F(y)\, dy = f(x),$$

in cui $K(x, y)$ ed $f(x)$ sono funzioni note continue, e per la quale esista almeno una soluzione $F(y)$, sommabile insieme col suo quadrato, sia

$$\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n, \ldots$$

[1] Questi Rendiconti, 1° sem., fasc. 3°, 1914. Valgono per il seguito le osservazioni ivi fatte, contenute nelle note [2] e [3].

la successione delle costanti del nucleo $K(x, y)$, e

$$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots, \varphi_n(x), \ldots \tag{2}$$

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \ldots, \psi_n(x), \ldots, \tag{3}$$

la successione delle coppie di funzioni ortogonali dello stesso nucleo, per le quali risulta:

$$\varphi_n(x) = \lambda_n \int_a^b K(x, y)\, \psi_n(y)\, dy$$

$$\psi_n(x) = \lambda_n \int_a^b K(y, x)\, \varphi_n(y)\, dy \ (^1).$$

A complemento di quanto è stato ivi detto sul modo di rappresentare la soluzione generale della (1), mi propongo di far vedere, che si può costruire una funzione

$$\Psi(x, d_1, d_2, \ldots), \tag{4}$$

contenente, se il sistema delle funzioni ortogonali (3) non è chiuso, un insieme finito o numerabile di costanti arbitrarie, soggette in quest'ultimo caso alla condizione che converga la serie dei loro quadrati; in guisa che, per valori comunque assegnati a tali costanti, la (4) rappresenti una soluzione della (1), sommabile insieme col suo quadrato, e che d'altra parte ogni soluzione cosiffatta venga dalla (4) rappresentata, quando si fissino convenientemente le costanti medesime. Il numero delle costanti arbitrarie è finito, se le (3) ammettono un sistema complementare finito, un sistema, cioè composto di un numero finito di funzioni, che, aggregate alle (3), diano luogo ad un sistema chiuso di funzioni ortogonali.

1. Supposto il sistema delle funzioni ortogonali (3) non chiuso, s'indichi con

$$\chi_i(x) \qquad (i = 1, 2, \ldots) \tag{5}$$

una successione di funzioni, sommabili insieme coi loro quadrati, tali che non esistano soluzioni effettive per le equazioni integrali

$$\int_a^b \theta(x)\, \chi_i(x)\, dx = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots);$$

in particolare può considerarsi la successione

$$\chi_i(x) = x^{i-1} \ (^2) \qquad (i = 1, 2, \ldots),$$

o un determinato sistema chiuso, qualsivoglia, di funzioni ortogonali.

(1) Cfr. E. Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, Mathematische Annalen, Bd. LXIII (1906), Heft. 4, pag. 461.

(2) Cfr. C. Severini, *Sulla teoria di chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali*, Rendiconti del Circolo matematico di Palermo, tomo XXXVI, 2° sem. 1913, § 10.

Mediante le (5), si costruisca [1] per il sistema (3) un sistema complementare:

$$\psi'_1(x)\,.\,\psi'_2(x)\,,\,\ldots\,,\,\psi'_j(x)\,,\,\ldots \tag{6}$$

È facile il vedere che ogni soluzione $\eta(x)$ delle equazioni integrali

$$\int_a^b \eta(x)\,\psi_n(x)\,dx = 0 \qquad (n = 1\,,\,2\,,\,\ldots), \tag{7}$$

cioè dell'equazione

$$\int_a^b \mathrm{K}(x\,,\,y)\,\eta(y)\,dy = 0\,, \tag{8}$$

è rappresentata dalla serie

$$\eta(x) = \mathrm{T}_1(x) + \sum_\nu [\mathrm{T}_{\nu+1}(x) - \mathrm{T}_\nu(x)]\,, \tag{9}$$

ove

$$\mathrm{T}_\nu(x) = \sum_j \frac{c_j}{2h_\nu} \int_{x-h_\nu}^{x+h_\nu} \psi'_j(x)\,dx \quad , \quad c_j = \int_a^b \eta(x)\,\psi'_j(x)\,dx\,, \tag{10}$$

ed

$$h_1\,,\,h_2\,,\,\ldots\,,\,h_\nu\,,\,\ldots$$

indica una successione, comunque scelta, di numeri positivi, decrescenti, tendenti a zero; in particolare: che si ha anche

$$\eta(x) = \sum_j c_j\,\psi'_j(x) \quad , \quad c_j = \int_a^b \eta(x)\,\psi'_j(x)\,dx\,, \tag{11}$$

se il sistema (6) è composto di un numero finito di funzioni, ovvero la serie $\sum_j c_j\,\psi'_j(x)$ converge nell'intervallo $(a\,,\,b)$. A tal'uopo si osservi che, convergendo in media la successione

$$\overline{\mathrm{S}}_m(x) = \sum_1^m{}_j\, c_j\,\psi'_j(x) \qquad (m = 1\,,\,2\,,\,\ldots)\,,$$

esiste una funzione $\overline{\eta}(x)$, sommabile insieme col suo quadrato, unica e ben determinata, se si eccettuano i punti di un insieme di misura nulla, per la quale si ha:

$$\lim_{m=\infty} \int_a^b \left[\overline{\eta}(x) - \sum_1^m{}_j\, c_j\,\psi'_j(x)\right]^2 dx = 0\,, \tag{12}$$

ed alla quale compete [2] la rappresentazione

$$\overline{\eta}(x) = \mathrm{T}_1(x) + \sum_\nu [\mathrm{T}_{\nu+1}(x) - \mathrm{T}_\nu(x)]\,, \tag{13}$$

(1) Cfr. C. Severini, loc. cit. (3), § 9.
(2) Cfr. C. Severini, loc. cit. (3), § 9.

ove $T_\nu(x)$ ha il significato dianzi detto; ed anche l'altra:

$$(14) \qquad \overline{\eta}(x) = \sum_j c_j \psi'_j(x) \quad , \quad c_j = \int_a^b \eta(x)\, \psi'_j(x)\, dx ,$$

se il sistema (6) è composto di un numero finito di funzioni, ovvero converge la serie $\sum_j c_j \psi'_j(x)$.

Ma si ha, da un canto:

$$\int_a^b \overline{\eta}(x)\, \psi'_j(x)\, dx = c_j \qquad (j = 1, 2, \ldots),$$

donde

$$(15) \qquad \int_a^b [\eta(x) - \overline{\eta}(x)]\, \psi'_j(x)\, dx = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots);$$

e, d'altro canto:

$$\int_a^b \overline{\eta}(x)\, \psi_n(x)\, dx = 0 \qquad (n = 1, 2, \ldots),$$

e quindi

$$(16) \qquad \int_a^b [\eta(x) - \overline{\eta}(x)]\, \psi_n(x)\, dx = 0 \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

La (15) e la (16), essendo il sistema formato dalle (3) e dalle (6) chiuso, ci dànno:

$$\eta(x) = \overline{\eta}(x) ,$$

e però dalla (13) segue la (9), e, quando ne sia il caso, dalla (14) la (11).

Viceversa, se si coordina alle funzioni (6) una qualsivoglia successione di numeri:

$$d_1 , d_2 , \ldots d_j , \ldots$$

tali che, se le (6) non sono in numero finito, converga la serie

$$(17) \qquad \sum_j d_j^2 ,$$

e s'indica con $\eta'(x)$ la funzione alla quale converge in media la successione

$$\overline{S}'_m(x) = \sum_1^m{}_j\, d_j \psi'_j(x), \qquad (m = 1, 2, \ldots)$$

si trova, come precedentemente:

$$\int_a^b \eta'(x)\, \psi_n(x)\, dx = 0 \qquad (n = 1, 2, \ldots);$$

e per conseguenza la funzione $\eta'(x)$ è una soluzione delle equazioni integrali (7), per la quale si ha:

$$(18) \qquad \eta'(x) = T'_1(x) + \sum_\nu [T'_{\nu+1}(x) - T'_\nu(x)] ,$$

in cui

$$T'_\nu(x) = \sum_j \frac{d_j}{2h_\nu} \int_{x-h_\nu}^{x+h_\nu} \psi'_j(x)\, dx \qquad (\nu = 1, 2, \ldots);$$

ed anche:

$$\eta'(x) = \sum_j d_j \psi'_j(x), \tag{19}$$

se le (6) sono in numero infinito, ovvero la serie $\sum_j d_j \psi'_j(x)$ è convergente.

Da quanto è stato dianzi detto si ricava il seguente risultato:

Se il sistema delle funzioni ortogonali (3) *non è chiuso, la soluzione generale delle equazioni integrali* (7), *o, ciò che è lo stesso, dell'equazione* (8), *è rappresentata dalla serie* (18), *ove le d_j sono costanti arbitrarie, soggette, quando non sono in numero finito, alla condizione che converga la serie dei loro quadrati. Nel caso che le* (6) *siano in numero finito, la detta soluzione generale è anche rappresentata dalla* (19).

2. Dalle considerazioni del § precedente segue l'unicità del sistema complementare di un dato sistema non chiuso di funzioni ortogonali, nel senso che, trovato un sistema complementare, ogni altro sistema complementare, o meglio ogni altra soluzione effettiva delle corrispondenti equazioni integrali, si può, come è stato detto, da quello dedurre [1]. L'osservazione presenta specialmente interesse nel caso che esista un sistema complementare finito, nel qual caso, esprimendosi le soluzioni delle dette equazioni linearmente ed omogeneamente per mezzo delle funzioni di questo sistema, si deduce che il numero delle funzioni componenti un sistema complementare è costante, non dipende cioè dal modo col quale il sistema complementare viene realizzato.

Riferendoci al sistema (3), e detto p il numero (supposto finito) delle (6), se potesse esistere un altro sistema complementare

$$\psi''_1(x), \psi''_2(x), \ldots, \psi''_r(x), \ldots, \tag{20}$$

contenente più di p funzioni, si potrebbero scrivere $p+1$ relazioni della forma:

$$\psi''_r(x) = \sum_1^p{}_j c_{jr} \psi'_j(x) \quad , \quad c_{jr} = \int_a^b \psi''_r(x) \psi'_j(x)\, dx , \tag{21}$$

dalle quali, eliminando le (6), si dedurrebbe una relazione almeno, lineare, omogenea, a coefficienti costanti, fra le (20): il che è impossibile, essendo le (20) fra loro ortogonali.

Analogamente si prova che non possono le (20) essere in numero minore di p.

[1] Cfr. G. Lauricella, *Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali*, Rendic. della R. Accad. dei Lincei (Roma), vol. XXI, serie 5ª, 1° sem. 1912.

Nel caso che il sistema complementare (6) sia finito, abbiamo visto che la soluzione generale delle equazioni (7) è rappresentata dalla (19), e dipende linearmente ed omogeneamente da un numero finito di costanti arbitrarie. È facile vedere che sussiste la proprietà inversa. Si ammetta, infatti, che la soluzione generale delle (7) sia rappresentata da

$$\sum_1^p{}_r \, d'_r \, g_r(x), \tag{22}$$

ove le d'_r sono costanti arbitrarie, e quante si vogliano delle funzioni

$$g_r(x) \qquad (r = 1, 2, \ldots, p), \tag{23}$$

che si intendono sommabili insieme coi loro quadrati, comunque scelte, risultano sempre linearmente indipendenti. La medesima soluzione generale sarà anche rappresentata da

$$\sum_1^p{}_s \, d''_s \, h_s(x),$$

le funzioni

$$h_s(x) \qquad (s = 1, 2, \ldots, p), \tag{24}$$

essendo dedotte dalle (23) mediante ortogonalizzazione (1); ed è bene evidente che il sistema (24) è complementare per il sistema (3).

Da quanto precede, si ricava il seguente risultato:

Se il sistema delle funzioni ortogonali (3) *non è chiuso, affinchè la soluzione generale delle equazioni integrali* (7), *cioè dell'equazione* (8), *sia rappresentata da una espressione della forma* (22), *ove le* $g_r(x)$ *soddisfano alle condizioni sopra dette, e dipenda quindi linearmente ed omogeneamente da un numero finito di costanti arbitrarie* d'_r, *è necessario e sufficiente che il sistema delle funzioni ortogonali* (3) *ammetta un sistema complementare finito. Il numero delle costanti arbitrarie è allora fisso, ed eguale al numero delle funzioni componenti un sistema complementare.*

3. Dal risultato del § 1, e da quanto è stato detto nella Nota I (2), segue per l'equazione integrale di prima specie (1) quest'altro teorema:

Supposte verificate le condizioni occorrenti, indicate nella Nota I (§§ 1 e 2), *se il sistema delle funzioni ortogonali* (3) *non è chiuso, e con*

$$\psi'_1(x), \psi'_2(x), \ldots, \psi'_j(x), \ldots \tag{6}$$

(1) Cfr. E. Goursat, *Recherches sur les équations intégrales linéaires*, Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, II^e série, tome X (1908), pp. 5-98. pag. 50.

(2) Loc. cit. (1).

s'indica un suo sistema complementare, la soluzione generale della (1) *è rappresentata dalla serie*

$$W'_1(x) + \sum_\nu [W'_{\nu+1}(x) - W'_\nu(x)],$$

ove

$$W'_\nu(x) = \sum_n \frac{1}{2h_\nu} \int_{x-h_\nu}^{x+h_\nu} [\lambda_n a_n \psi_n(x) + d_n \psi'_n(x)]\, dx,$$

$$a_n = \int_a^b f(x)\, \varphi_n(x)\, dx,$$

le

$$d_1, d_2, \ldots, d_j, \ldots$$

essendo costanti arbitrarie, soggette, quando non sono in numero finito, alla condizione che converga la serie dei loro quadrati, e le

$$h_1, h_2, \ldots, h_n, \ldots$$

quantità positive, comunque scelte, decrescenti, tendenti a zero.

Nel caso che le (6) *siano in numero finito, la detta soluzione generale è anche rappresentata dalla serie*

$$U_1(x) + \sum_\nu [U_{\nu+1}(x) - U_\nu(x)] + \sum_j d_j \psi'_j(x),$$

ove

$$U_\nu(x) = \sum_n \frac{\lambda_n a_n}{2h_\nu} \int_{x-h_\nu}^{x+h_\nu} \psi_n(x)\, dx.$$

In fine, se il sistema delle funzioni ortogonali (3) *è chiuso, l'unica soluzione della* (1), *sommabile insieme col suo quadrato, è data dalla serie*

(25) $$U_1(x) + \sum_\nu [U_{\nu+1}(x) - U_\nu(x)].$$

4. La condizione caratteristica, per le equazioni integrali di prima specie (1), le cui soluzioni generali dipendono linearmente da un numero finito di costanti arbitrarie, è fornita dal risultato del § 2. Il teorema che se ne ricava è il seguente:

Sotto le condizioni dei teoremi enunciati nella Nota I (§§ 1 e 2), *l'equazione* (1) *ammette un'unica soluzione, sommabile insieme col suo quadrato, se il sistema delle funzioni ortogonali* (3) *è chiuso; e viceversa. Se questo sistema non è chiuso, affinchè la soluzione generale della* (1) *sia rappresentata da una serie, ottenuta aggiungendo alla serie* (25) *una espressione della forma* (22), *ove le* $g_r(x)$ *soddisfano alle condizioni sopra dette, e dipenda quindi linearmente da un numero finito di costanti arbitrarie* d'_r, *è necessario e sufficiente che il sistema delle funzioni ortogonali* (3) *ammetta un sistema complementare finito. Il numero delle costanti arbitrarie è allora fisso ed eguale al numero delle funzioni, componenti un sistema complementare.*

4. Le considerazioni dianzi svolte si applicano con vantaggio nella ricerca delle funzioni permutabili di seconda specie con una funzione data. Di ciò mi propongo di occuparmi in una prossima Nota.

Fisica. — *Sull'uso dei reticoli concavi di diffrazione collo spettrometro.* Nota II di G. Guglielmo, presentata dal Socio Pietro Blaserna.

Sebbene non abbia fatto finora uno studio teorico completo della disposizione precedentemente descritta, (nella quale i raggi luminosi emergenti dal reticolo e formanti uno spettro hanno in media la stessa direzione dei raggi incidenti) pure nel caso di un punto luminoso e di raggi giacenti in un piano perpendicolare alla superficie del reticolo, ed alle sue righe è risultato che la condizione di uguaglianza fra l'angolo d'incidenza e quello d'emergenza dei raggi è favorevole alla produzione d'uno spettro nitido.

In conformità della teoria dei reticoli concavi, quale viene esposta dal Kayser (*Handbuch der Spectroscopie*, Bd. I), dal Battelli e Cardani (*Trattato di fisica*, vol. II), siano OX ed OY i due assi cartesiani nel cui piano, e su OX, si trovi il centro della superficie del reticolo; sia ROR′ la traccia del reticolo, che ha le linee perpendicolari al piano XOY; siano $P(a, b)$ e $P'(a', b')$ il punto luminoso ed un punto in cui le onde, emesse da P e riflesse o diffratte dal reticolo, arrivino concordanti; siano, inoltre, $M(x, y)$ ed $M_1(x_1, y_1)$ due punti omologhi in due strisce riflettenti successive dimodochè sia $y - y_1 = s$ la lunghezza dell'elemento del reticolo, e si ponga anche $y - y_1 = \delta y$ e $PM + P'M = S$, $PM_1 + P'M_1 = S + \delta S$. La condizione di concordanza delle onde provenienti da M ed M_1 può scriversi:

$$\delta S = \frac{\partial S}{\partial y}\, dy = \left(\frac{\partial . PM}{\partial y} + \frac{\partial . PM'}{\partial y}\right) s = m\lambda,$$

essendo

$$\overline{PM}^2 = (a - x)^2 + (b - y)^2 \quad , \quad \overline{PM'}^2 = (a' - x)^2 + (b' - y)^2;$$

ossia, ponendo $a^2 + b^2 = p^2$, $a'^2 + b'^2 = p'^2$:

$$\overline{PM}^2 = p^2 - 2by - 2ax + x^2 + y^2 \quad , \quad \overline{PM'}^2 = p'^2 - 2b'y - 2a'x + x^2 + y^2.$$

Se si suppone che sia $x = 0$, cioè che il reticolo sia piano, si ha:

$$\overline{PM}^2 = \left(p - \frac{b}{p}y\right)^2 + \frac{a^2}{p^2}y^2 \quad , \quad \overline{PM'}^2 = \left(p' - \frac{b}{p'}y\right) + \frac{a'^2}{p'^2}y^2;$$

ed estraendo per approssimazione la radice quadrata e, nel coefficiente di y^2 trascurando by/p rispetto a p si avrà:

$$PM = p - \frac{b}{p}y + \frac{a^2}{2p^3}y^2 \quad , \quad PM' = p' - \frac{b'}{p'}y + \frac{a'^2}{2p'^3}y^2,$$

e la condizione di concordanza diviene:

$$\left(\frac{b}{p}+\frac{b'}{p'}\right)s-\left(\frac{a^2}{p^3}+\frac{a'^2}{p'^3}\right)ys=m\lambda,$$

che, per essere soddisfatta per ogni valore di y, richiede che sia:

$$\frac{b}{p}+\frac{b'}{p'}=\frac{m\lambda}{s}\quad,\quad \frac{a^2}{p^3}+\frac{a'^2}{p'^3}=0,$$

cioè, se i ed e sono gli angoli d'incidenza POX e d'emergenza P'OX,

$$\text{(1)}\qquad \operatorname{sen} i+\operatorname{sen} e=m\lambda/s\quad,\quad \cos^2 i/p+\cos^2 e/p'=0. \qquad \text{(2)}$$

Se di x, che è sempre piccolissimo rispetto ad y (mentre y lo è rispetto ad a e b), si tien conto della sola 1ª potenza, siccome si ha $x^2+y^2=2\mathrm{R}x$, equazione della circonferenza ROR', e, quindi, $(x^2+y^2)\,a/\mathrm{R}=2ax$, ossia $2ax=ay^2/\mathrm{R}$, si avrà, sostituendo,

$$\overline{\mathrm{PM}^2}=\left(p-\frac{b}{p}y\right)^2+\left(\frac{a^2}{p^2}-\frac{a}{\mathrm{R}}\right)y^2\quad,\quad \mathrm{PM}=p-\frac{b}{p}\,y+\left(\frac{a^2}{p^2}-\frac{a}{\mathrm{R}}\right)\frac{y^2}{2p}\Big),$$

e la condizione di concordanza delle onde diviene,

$$\left(\frac{b}{p}+\frac{b'}{p'}\right)s-\left[\left(\frac{a^2}{p^2}-\frac{a}{\mathrm{R}}\right)/p+\left(\frac{a'^2}{p'^2}-\frac{a'}{\mathrm{R}}\right)/p'\right]ys=m\lambda,$$

che, per esser soddisfatta, richiede che sia:

$$\frac{b}{p}+\frac{b'}{p'}=\frac{m\lambda}{s}\quad,\quad \left(\frac{a^2}{p^2}-\frac{a}{\mathrm{R}}\right)/p+\left(\frac{a'^2}{p'^2}-\frac{a'}{\mathrm{R}}\right)/p'=0,$$

ossia: $\operatorname{sen} i+\operatorname{sen} e=\dfrac{m\lambda}{s}$,

$$\text{(3)}\quad \frac{\cos^2 i}{p}+\frac{\cos^2 e}{p'}=\frac{\cos i+\cos e}{\mathrm{R}}\quad,\quad \frac{1}{p}\,\frac{\mathrm{R}\cos^2 i}{\cos i+\cos e}+\frac{1}{p'}\,\frac{\mathrm{R}\cos^2 e}{\cos i+\cos e}=1.$$

La relazione (3) può dedursi dalla (1), tenendo conto della curvatura dell'arco ROR'. Difatti, dalla (1) si ricava, per m e λ costanti,

$$\partial i/\partial e=-\cos e/\cos i\,;$$

inoltre, se si indicano con θ, θ', ε, gli angoli che con una retta fissa qualsiasi (p. es., la OY) fanno i raggi incidente ed emergente, e la normale nel punto d'incidenza (dalla parte del centro), per evidenti ragioni geometriche si ha: $di=d\theta-d\varepsilon$, $de=d\theta'-d\varepsilon$; e siccome dai triangoletti elementari, che hanno per base $\mathrm{R}d\varepsilon$, si ricava $pd\theta=\mathrm{R}d\varepsilon\cos i$, $p'd\theta'=\mathrm{R}d\varepsilon\cos e$, sostituendo questi valori di $d\theta$ e $d\theta'$ in quelli di di e de si ricava appunto la (3).

La relazione (1) dà, con sen e, la direzione in cui si forma, per determinati valori di i, m e λ, l'immagine colorata del punto luminoso; la (3) è della forma solita:

$$\frac{A}{p}+\frac{B}{p'}=1,$$

dove A e B, le distanze focali principali, sono costanti per determinati valori di i, m, λ (e, quindi, anche di e); essa, data la distanza del punto luminoso, dà quella della sua immagine. Allo stesso scopo può servire la solita semplice costruzione geometrica; segnato il punto di coordinate A, B, ogni retta passante per esso taglia, sugli assi, due segmenti: e se uno di questi è lungo p, l'altro sarà lungo p'. È però da notare che A e B sono costanti condizionalmente e che variano (come varia e) al variare di i e di m.

La relazione (3) diviene, come è noto, molto semplice se $p = R\cos i$, cioè se il punto luminoso è sulla circonferenza costruita sul raggio OC del reticolo come diametro, perchè in tal caso la (3) si riduce a $p' = R\cos e$: quindi l'immagine del punto luminoso, qualunque siano i ed m e λ, si forma sulla stessa circonferenza. La stessa relazione notevolmente si semplifica anche se si fa $i = e$, poichè essendo per la (1) $\lambda = 2s$ sen i/m diviene

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{p'}=\frac{1}{R\cos i/2};$$

Per $p=\infty$, p' diviene $R\cos i/2$; cioè, l'immagine diffratta del punto luminoso all'infinito si forma, nella direzione dei raggi incidenti, sulla circonferenza tangente al reticolo e di raggio R/4. Se $p = R\cos i/2$ e $p'=\infty$, ritengo che lo spettro formantesi a distanza infinita sia perpendicolare alla direzione dei raggi, e lo siamo quindi anche le sue immagini prodotte da un obbiettivo, o da uno specchio concavo, o da un cannocchiale. Rimarebbe quindi evitato il principale o forse unico inconveniente di questa disposizione, l'obliquità degli spettri rispetto ai raggi che li producono.

Se i e p sono costanti, le immagini del punto luminoso corrispondenti ai diversi valori di λ e di m, cioè i varii spettri, si formano sopra una curva di 6° ordine, la cui natura e proprietà non ho ancora considerate.

Finalmente, se nella suddetta condizione di concordanza delle onde nel punto P′ si tiene conto anche della 2ª potenza di x, si ha:

$$\overline{PM}^2 = p^2 - 2by + y^2\left(1-\frac{a}{R}\right)+x^2\left(1-\frac{a}{R}\right)$$

$$=\left(p-\frac{b}{p}y\right)^2+y^2\left(\frac{a^2}{p^2}-\frac{a}{R}\right)+x^2\left(1-\frac{a}{R}\right);$$

ed estraendo nel modo solito la radice quadrata, per approssimazione, si ha:

$$PM = p - \frac{b}{p}y + \frac{y^2}{2p}\left(\frac{a^2}{p^2} - \frac{a}{R}\right) + \frac{x^2}{2p}\left(1 - \frac{a}{R}\right).$$

Se il punto luminoso si trova sulla suddetta circonferenza avente per diametro il raggio mediano del reticolo, si ha: $p^2 = aR$, $a/R = a^2/p^2$, $(1 - a/R) = b^2/p^2$ come trovasi nei suddetti trattati; ed il termine in x^2, precedentemente trascurato, diviene

$$\frac{x^2}{2}\left(\frac{b^2}{p^3} + \frac{b'^2}{p'^3}\right) \quad \text{o anche} \quad \frac{x^2}{2R}\left(\frac{\operatorname{sen}^2 i}{\cos i} + \frac{\operatorname{sen}^2 e}{\cos e}\right),$$

che ha diversi valori a seconda del valore di i e, quindi, di e.

Uguagliando a zero la derivata del fattore tra parentesi (rammentando che $de/di = -\cos i/\cos e$), si trova, come condizione di minimo,

$$\frac{\operatorname{sen} i(1 + \cos^2 i)}{\cos^3 i} = \frac{\operatorname{sen} e(1 + \cos^2 e)}{\cos^3 e}.$$

che è soddisfatto per $i = e$.

Per assicurarsi che tale condizione non indichi invece un massimo del suddetto fattore, si osservi, coll'oculare diretto normalmente al reticolo, cioè per $e = 0$, una certa riga (e sia p. es. $i = 45°$; e quindi $\operatorname{sen} i = \cos i = 0{,}7$, $\lambda = 0{,}7s/m$); sarà:

$$\frac{\operatorname{sen}^2 i}{\cos i} + \frac{\operatorname{sen}^2 e}{\cos e} = 1{,}4.$$

Ora si collochi l'oculare accanto alla fessura, diretto verso il reticolo, e si sposti la fessura coll'oculare, finchè nel campo di questo appaia la stessa riga dello stesso spettro di prima; sarà

$$i = e \ , \ 2 \operatorname{sen} i = 2 \operatorname{sen} e = (m/s)\,(0{,}7s/m) = 1{,}4,$$

quindi

$$\operatorname{sen} i = \operatorname{sen} e = 0{,}35 \ , \ \operatorname{sen}^2 i = \operatorname{sen}^2 e = 0{,}12 \ , \ \cos^2 i = \cos^2 e = 0{,}88,$$

$$\cos i = \cos e = 0{,}94 ,$$

e sarà, quindi,

$$\frac{\operatorname{sen}^2 i}{\cos i} + \frac{\operatorname{sen}^2 e}{\cos e} = 2\,\frac{\operatorname{sen}^2 i}{\cos i} = \frac{0{,}24}{0{,}94} = 0{,}25,$$

valore notevolmente minore di quello ottenuto per $e = 0$.

Quindi da questo ragionamento (poco rigoroso, per effetto della estraziene approssimata di radice) risulterebbe che la condizione di concordanza delle onde è soddisfatta più esattamente nel caso di $e = i$, nel caso, cioè, che l'immagine del punto luminoso coincida con questo.

Fisica. — *La scomposizione catodica della quarta riga della serie di Balmer, e probabili regolarità.* Nota del dott. Antonino Lo Surdo, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

In una Nota anteriore (1), dopo aver riconosciuto che due righe, la H_β e la H_γ, della serie di Balmer si decompongono in modo diverso davanti al catodo, ho accennato alla opportunità di estendere l'indagine sulla scomposizione delle altre righe della serie; ed ho quindi proseguito le ricerche a tale scopo.

Mentre l'osservazione diretta (2) è assai comoda per la H_α e la H_β, per i termini successivi l'occhio è via via meno sensibile, ma si riesce ad ottenere buone immagini fotografiche.

A tal fine aggiustai lo spettrografo per il violetto e la prima parte dell'ultra-violetto. I vapori di mercurio provenienti dalla pompa erano questa volta trattenuti inserendo tra essa e il tubo l'apparecchio di condensazione che si manteneva raffreddato mediante immersione nell'aria liquida.

Il tubo adoperato era di vetro a pareti spesse, del diametro interno di circa mm. 1,5; ed era munito di catodo spostabile, secondo la modificazione apportata dal prof. Puccianti (3), per poterlo usare in diverse fotografie, poichè durante una sola esposizione il deposito catodico non arriva ad essere troppo opaco, purchè si limiti convenientemente, con opportune resistenze, l'intensità della corrente elettrica.

Veramente parecchie righe di impurità sono presenti nell'estremo violetto; ma si evita il pericolo di confonderle cogli elementi di decomposizione se, come nelle mie prime esperienze, si proietta sulla fenditura una immagine del tubo disposto parallelamente ad essa.

Gli elementi di decomposizione hanno il loro massimo allontanamento in vicinanza del catodo, e vanno poi gradatamente riunendosi a mano a mano che l'intensità del campo elettrico diminuisce. Formano quindi una una configurazione a ventaglio che permette sicuramente di distinguerli tra le altre righe non inclinate, e di ricondurli alla riga da cui hanno origine.

Nella figura 1 è rappresentata una di tali scomposizioni in relazione colla sezione del tubo: per esempio per la doppia esterna delle righe osser-

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei. Seduta del 18 gennaio 1914.
(2) In questi Rendiconti. Seduta del 15 febbraio 1904.
(3) Ibid.

vate finora, costituita da vibrazioni parallele al campo elettrico. Nella parte sinistra F è la fenditura dello spettroscopio: lungo essa si forma in C l'immagine del catodo, in L quella del primo strato luminoso catodico, in H lo spazio quasi oscuro di Hittorf Crookes che si estende fino in L' dove comincia

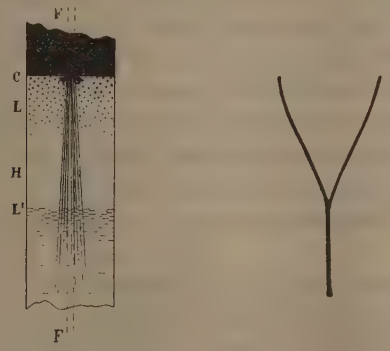


Fig. 1.

il 2° spazio luminoso. Nella parte destra, in corrispondenza, è rappresentato l'aspetto della riga decomposta (1).

La disposizione ottica era dunque, in sostanza, quella stessa delle prime esperienze: il tubo, un prisma birifrangente, un doppio anastigmatico Zeiss, erano aggiustati convenientemente sopra un solido banco ottico che permetteva di allinearli esattamente sul prolungamento dell'asse ottico del collimatore. L'apertura dell'obiettivo era più che sufficiente perchè il fascio luminoso coprisse completamente il sistema dei prismi.

La lunghezza dello spazio era circa 2 mm.; la caduta di potenziale totale del tubo, che in buona parte è caduta catodica, era circa 5000 Volta;

(1) Ogni elemento $a\ a$ si può quindi considerare come un diagramma della distribuzione del campo nelle diverse sezioni del tubo come si vede schematicamente nella fig. 2, dove l'asse x coincide colla riga non decomposta, e y si prende come asse della detta intensità. Allora, ammettendo che lo scarto sia proporzionale ad essa, l'area compresa rappresenta la caduta di potenziale nella regione catodica, e siccome la riga $a\ a$ risulta

Fig. 2.

molto approssimativamente una retta inclinata sulla x, il valor medio della intensità del campo elettrico si ottiene dividendo la totale caduta catodica per la distanza fra il catodo C e il limite dello spazio oscuro; il massimo di detta intensità in prossimità del catodo, è dato dal doppio di questo valore medio.

l'intensità di circa 1,5 milliampères. L'esposizione durava complessivamente un'ora; ma, per evitare un eccessivo riscaldamento del tubo, la si frazionava in intervalli di pochi minuti intercalati con intervalli di riposo.

Queste fotografie mi hanno dato buone immagini per la H_γ nella forma e coi caratteri già noti, e contengono impressioni della H_δ naturalmente più deboli, ma pure sufficientemente intense per potere riconoscere che la scomposizione di questa riga avviene in sei elementi: i due estremi con vibrazioni (secondo Fresnel) parallele al campo elettrico, i quattro interni con vibrazioni perpendicolari, ciò secondo la previsione analogica (1) suggerita dal comportamento delle prime 3 righe. La seguente tabella riassume il comportamento delle 4 righe osservate (2) in relazione alla regolarità della serie di Balmer espressa dalla formola:

$$\frac{1}{\lambda} = a - \frac{4a}{n^2} \text{ (3)}$$

la quale, per $n = 1$ e 2, darebbe valori non interpretabili, e per $n = 3$, 4, ecc. dà le lunghezze d'onda rispettivamente dei termini 1, 2, 3, ecc.

Righe	H_α	H_β	H_γ	H_δ
λ	6562,1	4860,7	4340,1	4101,2
n	3	4	5	6
N. totale delle componenti. . .	3	4	5	6
N. d'ordine.	1	2	3	4
Componenti a vibrazioni normali.	1	2	3	4
Aspetto delle righe (4)				

È notevole la coincidenza del numero totale degli elementi col valore del parametro n, e del numero delle componenti interne col numero d'ordine della riga nella serie.

(1) L. Puccianti, in questi Rendiconti, seduta del 15 febbraio 1914.

(2) L. Puccianti, loc. cit.; A. Lo Surdo, in questi Rendiconti, sedute del 21 dicembre 1913 e 18 gennaio 1914.

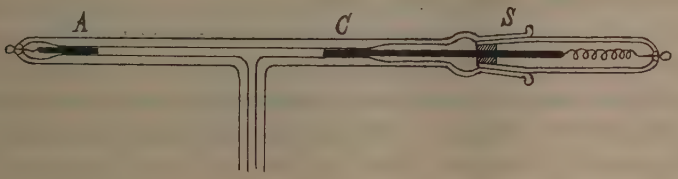
(3) H. Kayser, *Handbuch d. Spectroscopie*, vol. II, pag. 514.

(4) Le componenti spostate verso l'alto sono quelle a vibrazioni parallele al campo.

Fisica. — *La decomposizione della riga rossa dell'idrogeno nel primo strato catodico*[1]. Nota del prof. Luigi Puccianti, presentata dal Socio A. Ròiti.

Il prof. A. Lo Surdo ha insegnato [2] a osservare, nel primo strato luminoso davanti al catodo, la scomposizione delle righe spettroscopiche, già osservata in altro modo dallo Stark [3]; mostrando come, in tubo sottile, la caduta catodica si concentra in un tratto assai limitato della lunghezza totale, cioè si ottiene un campo intensissimo in cui le componenti delle righe si allontanano notevolmente le une dalle altre.

Questo artifizio mi ha permesso di osservare l'effetto per la riga rossa dell'idrogeno, con uno spettroscopio (costrutto dalla Hilger di Londra) munito di un prisma a deviazione costante, usando un tubo del diametro interno di circa mm. 1,5



Le pareti del tubo bisogna che sieno piuttosto grosse perchè esso, scaldandosi non si ammollisca in vicinanza del catodo, e in ogni modo non si può mantenervi a lungo la corrente data da 5000 accumulatorini senza correr rischio di rottura.

In oltre, in vicinanza del catodo la parete si ricuopre rapidamente di un velo metallico, che dopo poco rende inservibile il tubo.

Per questo mi son fatto un apparecchietto che porta applicato con un cono smerigliato (S) un pezzo facilmente separabile, nel quale è impegnato a sfregamento duro in un tappo (che non fa però tenuta d'aria) il filo di alluminio C, catodo. Si può facilmente, quando il vetro è velato dal deposito catodico, in pochi minuti smontare il tubo, tirare avanti un poco il catodo in modo che giunga alla parte pulita del vetro, e rimontare l'apparecchio.

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Fisica del R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.

(2) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei. Seduta del 21 dicembre 1913 e del 15 febbraio 1914.

(3) Sitzungsber. der K. Preuss. Ak. der Wiss. 47, 1913.

Il tubo, mediante un rubinetto a tre vie, può essere messo in comunicazione colla tromba pneumatica di Gaede o con un apparecchio per produrre idrogeno dal formiato e dall'idrato sodico.

La disposizione ottica è la seguente:

La regione catodica del tubo si trova nel fuoco d'una prima lente acromatica che è seguìta dall'analizzatore ottico (il quale si può anche rimuovere), e da un'altra lente che proietta l'immagine del tubo sulla fenditura dello spettroscopio.

Tubo, lenti e analizzatore sono disposti sopra un banco di ottica, e accuratamente aggiustati. Essendo l'asse del tubo orizzontale e la fenditura verticale, è chiaro che in questo modo si osserva solo la luce emessa da una sezione della colonna gassosa, che deve esser vicinissima alla faccia piana del catodo.

Per la H_β (F solare) potei facilmente confermare i risultati del Lo Surdo: riconoscere, cioè, che essa si scompone in due elementi esterni vibranti (secondo Fresnel) parallellemente al campo elettrico, e due interni vibranti perpendicolarmente al campo; e potei accertare che non esiste l'elemento polarizzato centrale indicato dallo Stark.

Per la H_α(C solare), invece, la scomposizione avviene così:

Senza l'analizzatore, si osserva una tripla coll'elemento centrale più intenso di quelli laterali. Introducendo l'analizzatore, si riconosce che questi sono totalmente polarizzati con vibrazioni parallele al campo, mentre l'elemento centrale è totalmente polarizzato con vibrazioni perpendicolari al campo.

Dalle osservazioni di Lo Surdo [1], e dalle mie, risulta adunque che gli elementi a vibrazioni normali al campo sono rispettivamennte 1, 2, 3 per le righe H_α, H_β, H_γ, cioè il loro numero è uguale al numero d'ordine delle rispettive righe nella serie di Balmer.

Sarà generale questa relazione?

È ciò che il collega Lo Surdo sta ricercando colla fotografia delle righe successive.

[1] Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, seduta del 18 gennaio 1914.

Fisica. — *Confronto tra la scomposizione catodica della prima e della seconda riga della serie di Balmer* [1]. Nota del prof. Luigi Puccianti, presentata dal Corrispondente A. Garbasso.

La disposizione è quella descritta nella Nota precedente [2]; salvo che, trattandosi di tentare qualche misura, si è data una maggiore stabilità allo insieme degli strumenti.

L'analizzatore è un prisma di Glan-Thompson il quale non sposta il fascio luminoso che lo traversa, e quindi non dovrebbe turbare (come potrebbe fare un nicol) l'acromatismo della imagine del tubo sopra la fenditura.

Tale acromatismo sembrerebbe, a prima vista indispensabile per confrontare la distanza tra le componenti delle due righe: perchè, se la immagine azzurra e la rossa non coincidono perfettamente, si verranno a confrontare gli effetti a due diverse distanze dal catodo, mentre si sa che la separazione decresce appunto allontanandosi dal catodo.

Siccome sospettavo l'esistenza di una leggiera aberrazione cromatica, credei necessario disporre in modo che si potesse facilmente capovolgere il tubo così da porre il catodo talora a destra, talora a sinistra della linea visuale.

Per individuare perfettamente la sezione del tubo studiata e la sua distanza dal catodo, serviva un microscopio munito di oculare a scala, allineato coll'asse degli altri pezzi ottici, ma collocato da banda opposta di questi rispetto al tubo. Inviando un fascio luminoso per l'obiettivo entro il collimatore, si vede nel microscopio, per legge di reciprocità ottica, l'immagine della fenditura attraverso alle pareti del tubo. La scala permette di determinarne la distanza dal catodo, la quale si può regolare a volontà con l'aiuto della slitta trasversale portante il tubo. Per rendere possibili tali spostamenti, la connessione colla tromba a mercurio è fatta con una canna di vetro sottile e lunga, più volte ripiegata. Il microscopio serve anche a osservare l'aspetto della luminosità catodica, e a individuare la posizione del limite tra lo spazio quasi oscuro di Hittorf e la seconda luminosità catodica, limite che, essendo assai netto e spostandosi notevolmente al variare della densità del gas, come è noto, serve di criterio assai facile per mantenere costanti le condizioni elettriche, specialmente per rarefazione poco spinta.

[1] La presente ricerca fu eseguita nel Gabinetto di Fisica del R. Istituto di studî superiori in Firenze.

[2] In questi Rendiconti, seduta del 15 febbraio 1914.

In quest'ultimo caso è preferibile di valersi delle indicazioni di un voltometro elettrostatico che appositamente inserii in parallelo al tubo.

La tromba a mercurio di Gaede si presta benissimo non solo a produrre speditamente la rarefazione, ma a variarla facilmente in più e in meno.

Lo spettroscopio è munito di un micrometro oculare a vite con passo di $^1/_2$ mm, e testa divisa in 50 parti. Occorreva però principalmente, per puntare le componenti della H_β, illuminare i fili a campo oscuro. A tal fine, seguendo un metodo assai noto agli astronomi, inviavo la luce di una lampada a petrolio, mediante un prisma a riflessione totale, entro il cannocchiale di osservazione per l'obiettivo a traverso una piccola regione marginale, la cui immagine, formata dall'oculare nella pupilla di egresso dello strumento, veniva esclusa da un apposito diaframma che lasciava però scoperta la massima parte della pupilla.

Interponevo per le osservazioni della H_β un vetro di cobalto e un vetro verde che davano alla illuminazione dei fili colorazione simile a quella della immagine da misurare; ciò a fine di evitare l'incertezza della messa in foco dipendente dall'aberrazione cromatica dell'oculare e dell'occhio. Per la H_α talvolta ho usato un vetro rosso; ma essa è abbastanza chiara perchè vi si possa veder contro il solco dei fili neri.

L'incertezza della semplice puntata era, in buone condizioni, non superiore a un decimo di divisione della testa di vite per la riga rossa, ed assai inferiore ad una divisione per l'azzurra; essendo i rispettivi sdoppiamenti vicini a 5 e 20 divisioni, l'errore non avrebbe raggiunto il 4 o il 5 per cento sul rapporto. Ma qualche maggiore incertezza proviene da leggiere incostanze del tubo e da qualche altra causa meno precisabile.

Determinai precedentemente il valore in unità Ångström di una divisione della vite nell'intorno delle righe C ed F con l'osservazione di alcune righe di Fraunhofer vicine, valendomi della mappa fotografica di Rowland.

Nella tabella sono riportate le medie delle distanze tra le due componenti a vibrazioni parallele al campo ottenute da due gruppi di misure, nel primo dei quali la costanza del tubo era mantenuta coll'aiuto dell'osservazione al microscopio, nel secondo coll'aiuto del voltometro che segnava 4700 volta.

Dalle distanze ho calcolato le variazioni di lunghezza d'onda $\Delta\lambda$ in unità Ångström, e il loro rapporto che risulta assai vicino a $^3/_2$,

	Larghezza della doppia in μ		$\Delta\lambda_\alpha$	$\Delta\lambda_\beta$	$\frac{\Delta\lambda_\beta}{\Delta\lambda_\alpha}$
	H_α	H_β			
Catodo a sinistra	42	181	7,3	11,3	1,55
» a destra	41	173 ½	7,1	10,8	1,52
Catodo a destra	43 ½	175 ½	7,5	10,9	1,45
» a sinistra	44 ½	178	7,7	11,1	1,44
				media	1,49

Ricordiamo la legge della serie di Balmer

$$\lambda = \lambda_\infty \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

ove λ_∞ è la lunghezza d'onda del limite, e m prende i valori interi: 3 per H_α, 4 per $H\beta$ ecc. E si vede subito:

$$\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = \frac{27}{20}.$$

Quindi il rapporto delle due separazioni in frazioni delle rispettive lunghezze d'onda risulta

$$\frac{\left(\frac{\Delta\lambda_\beta}{\lambda_\beta}\right)}{\left(\frac{\Delta\lambda_\alpha}{\lambda_\alpha}\right)} = \frac{\Delta\lambda_\beta}{\Delta\lambda_\alpha}\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_\beta} = 1{,}49\,\frac{27}{20} = 2{,}01.$$

Si presentano dunque come assai e ugualmente plausibili due relazioni semplicissime:

$$\frac{\Delta\lambda_\beta}{\Delta\lambda_\alpha} = \frac{3}{2} \qquad \frac{\left(\frac{\Delta\lambda_\beta}{\lambda_\beta}\right)}{\left(\frac{\Delta\lambda_\alpha}{\lambda_\alpha}\right)} = 2;$$

ma devesi avvertire che esse non possono essere entrambe rigorose, perchè il valore $\frac{3}{2}$ del primo rapporto, darebbe per il secondo il valore

$$\frac{3}{2}\,\frac{27}{20} = \frac{81}{40}.$$

Le presenti misure non permettono di dire di più essendo limitate a due sole righe. Esse sono destinate a riconnettere lo sdoppiamento della riga, che meno si presta alla fotografia, alle altre della serie che possono essere studiate simultaneamente sulla lastra sensibile.

Chimica. — *Ricerche di chimica sistematica: rutenio, rodio, palladio* (1). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

L'appunto più grave che si può fare al sistema periodico, considerato non soltanto come classificazione degli elementi, ma come la base della classificazione di tutti i composti inorganici, riguarda la sua insufficienza a spiegare come elementi eterologhi possano, nella stessa forma di combinazione, inferiore al limite, dare composti perfettamente analoghi.

Ciò venne riconosciuto anche dal Piccini (2): « Giova sperare », egli scriveva nel 1899, « che il sistema periodico sarà presto messo in grado di spiegare cose che, per ora, non ispiega e non prevede; e, tra queste, il fatto importantissimo che elementi, diversi per il loro comportamento generale, possono somigliarsi moltissimo quando appariscono nelle stesse forme di combinazione; fatto che, male interpretato, ha servito a introdurre e a conservare nella sistematica gravissimi errori e a falsare il concetto di analogia. Così per esempio, tra il cromo e il vanadio nella forma del sesquiossido e del protossido v'è certamente più analogia che tra il vanadio e il tantalio nella loro forma limite RX_5 caratteristica del gruppo; eppure, questi elementi sono omologhi, e, quelli, eterologhi fra di loro ».

Molti altri esempî potrebbero venir aggiunti a quello citato dal Piccini. Basterà ricordare che i composti di magnesio rassomigliano più a quelli del Mn^{II}, del Fe^{II}, e del Co^{II} che non a quelli di zinco, di cadmio e di mercurio: e che i composti di alluminio, più che a quelli d'indio e di tallio, rassomigliano a quelli del Cr^{III} e del Fe^{III}.

In una breve Nota (3), pubblicata nel 1909, io mostrai che la legge periodica può dar ragione delle somiglianze che esistono tra composti di elementi eterologhi, qualora si dia maggior estensione al concetto di analogia fra gli elementi. Io proponevo — s'intende, dal punto di vista e agli effetti della sistematica — di considerare i composti, corrispondenti alle diverse valenze di uno stesso elemento, come composti di altrettanti elementi diversi, e di equiparare la serie delle forme di combinazione di ogni elemento, avente più valenze, a un periodo incompleto di elementi. Ciò non è, in fondo, che la constatazione del fatto che la legge dell'eterologia, cioè il graduale differenziarsi degli elementi nei periodi col crescere del peso atomico, si verifica,

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.
(2) L'Orosi, 21_{870}; Z. f. anorg. Ch., 19_{304} (1899).
(3) Atti della Società italiana per il progresso delle scienze, 1909.

anche nella serie delle forme di combinazione di ogni elemento a più valenze, col crescere della valenza. Così, per esempio, le variazioni graduali di proprietà, che si riscontrano passando dal manganese bivalente al manganese eptavalente attraverso il tri- il tetra- e l'esavalente, ricordano le variazioni che si osservano passando, nel secondo piccolo periodo, dal magnesio al cloro attraverso l'alluminio, il silicio e lo zolfo.

Come la periodicità dell'eterologia negli elementi determina le analogie tra le forme limiti di questi, così la periodicità dell'eterologia nelle serie di forme di combinazione è la causa determinante delle analogie parziali, cioè delle analogie tra composti corrispondenti a valenze sotto il limite. I composti corrispondenti alle forme VdX_3, CrX_3, MnX_3, FeX_3, CoX_3 presentano analogia non solo tra loro ma anche coi composti di alluminio, perchè il posto, che l'alluminio occupa nel 2° piccolo periodo, corrisponde a quello che le forme suddette occupano in diverse serie di forme di combinazione.

Il su notato parallelismo tra la serie delle forme di combinazione del manganese e il 2° piccolo periodo, si può constatare anche per altri elementi.

Riporto alcuni esempî; e, per brevità, esprimo le analogie mediante eguaglianze di rapporti:

$$Ti^{III} : Ti^{IV} = Al : Si$$

$$Vd^{II} : Vd^{III} : Vd^{IV} : Vd^{V} = Mg : Al : Si : P^{V}$$

$$\left.\begin{matrix} Cr^{II} : Cr^{III} : Cr^{VI} \\ Fe^{II} : Fe^{III} : Fe^{VI} \\ Ru^{II} : Ru^{III} : Ru^{VI} \end{matrix}\right\} = Mg : Al : S$$

$$\left.\begin{matrix} Cu^{I} : Cu^{II} \\ Ag^{I} : Ag^{II} \end{matrix}\right\} = Na : Mg$$

$$\left.\begin{matrix} Au^{I} : Au^{III} \\ Tl^{I} : Tl^{III} \end{matrix}\right\} = Ag^{I} : In^{III}$$

$$Hg^{I} : Hg^{II} = Ag : Cd$$

$$\left.\begin{matrix} Sn^{II} : Sn^{IV} \\ Pb^{II} : Pb^{IV} \end{matrix}\right\} = Ca : Ti = Sr : Zr = Ba : Ce^{IV}$$

$$Bi^{III} : Bi^{V} = La : Ta^{V} : In : Sb^{V}.$$

Alcune delle analogie indicate da queste eguaglianze sono evidenti; altre non lo sono punto. Fra i composti di magnesio e quelli dell'Ag^{II} e del Ru^{II} non si conosce alcuna relazione. Ma anche elementi che, secondo il sistema periodico, sono omologhi, avendo peso atomico molto diverso, non presentano alcuna somiglianza, e vengono messi in relazione soltanto interponendo, fra essi, degli elementi a peso atomico intermedio che segnano il passaggio. Così tra il magnesio e il mercurio bisogna interporre lo zinco e il cadmio. Nel nostro caso il magnesio può venir congiunto al Ru^{II} dal Fe^{II}, che dà

ferrocianuri analoghi ai rutenocianuri; e può venir avvicinato all'Ag^{II} dal Cu^{II}, la cui analogia coll'Ag^{II} venne da me dimostrata (1).

La massima analogia parziale si riscontra tra elementi a peso atomico molto vicino, come Vd^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}; Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}; ecc. Analogia della stessa natura può ritenersi quella che esiste tra gli elementi delle terre rare nella forma trivalente.

Per gli elementi delle terre rare, così difficilmente classificabili, le su riportate uguaglianze giustificano le note analogie tra i sali del Bi^{III} e quelli di lantanio e del cerio trivalente e fanno prevedere nell'indio un termine di passaggio tra gli elementi trivalenti tipo lantanio e quelli tipo alluminio.

Anche gli elementi del platino, che nella chimica inorganica occupano un posto quasi altrettanto singolare quanto quello delle terre rare, non sempre possono venir messi in relazione — specie nelle forme inferiori — cogli elementi più comuni, perchè la loro chimica presenta ancora molte lacune.

Io ho intrapreso delle ricerche tanto sull'indio quanto sugli elementi del platino, coll'intento di allargare la base sperimentale delle considerazioni su esposte.

In una prossima Nota riferirò sopra alcuni sali doppî d'indio. In questa vengono descritte le ricerche che ho finora eseguite sul rutenio, sul rodio, e sul palladio, e i cui risultati principali sono i seguenti:

1°) Il rutenio trivalente forma, coll'acetilacetone, un composto rosso cristallizzato, monomolecolare in bromoformio e solubile, allo stato solido, nell'acetilacetonato di alluminio.

2°. Il rodio, coll'acido molibdico, forma composti complessi — rodimolibdati — che presentano analogia chimica e cristallografica coi corrispondenti molibdati complessi dell'alluminio, del Fe^{III}, del Cr^{III}, e del Co^{III}.

3°) Il palladio bivalente dà un acetilacetonato che è monomolecolare in bromoformio, e che forma cristalli misti coll'acetilacetonato rameico.

Mentre l'analogia tra il Rh^{III} ed altri elementi trivalenti (Co^{III} e Cr^{III}) era stata già dimostrata per varî composti (cianuri e ossalati doppii, allumi, ammoniacati), non era finora noto, per quanto mi risulta dalla letteratura, che il rutenio trivalente potesse essere isomorfogeno coll'alluminio, e il palladio bivalente col rame.

Parte sperimentale.

Acetilacetonato di rutenio.

$Ru(C_5H_7O_2)_3$.

Venne ottenuto trattando la soluzione di $RuCl_3$ con bicarbonato potassico (4-6 mol. per un atomo di rutenio) e acetilacetone (4 mol.) a caldo.

(1) Questi Rendiconti, 1912, I_{sec}.

I metodi comunemente usati per ottenere gli acetilacetonati (azione dell'acetilacetone sugli ossidi idrati metallici, sui sali in presenza di acetati alcalini o di ammoniaca ecc.), non sono applicabili coi sali di rutenio. Il sesquiossido idrato di rutenio non sembra reagire coll'acetilacetone; e i sali di rutenio, coll'ammoniaca e cogli acetati, formano probabilmente composti complessi.

La soluzione bruna di $RuCl_3$, per aggiunta di $KHCO_3$, diventa verde, poi, per aggiunta di acetilacetone, a caldo, diventa rossa, e lascia depositare una polvere rosso-sangue, cristallina. Dalle acque madri, per prolungata evaporazione, o, meglio, mediante estrazione con cloroformio, si può ricavare una nuova porzione dello stesso prodotto, ma assai meno puro.

La sostanza-rossa ricristallizzata dal benzolo o dal cloroformio, si presenta in prismi microspici, di un rosso rubino, lucenti e trasparenti. È insolubile in acqua; solubile in quasi tutti i solventi organici, con intensissima colorazione rossa. Dagli acidi forti (ad es., dall'acido cloridrico) viene facilmente decomposta. Scaldata nel vuoto sublima, dando un vapore rosso che, all'aria, s'infiamma con lieve esplosione e formazione di una polvere nera.

L'analisi di questo composto non presenta difficoltà notevoli. Il rutenio venne determinato decomponendo il composto a bagno-maria con ripetuti trattamenti con acido cloridrico, e riducendo il cloruro con idrogeno. Nella combustione non si avvertì, come poteva temersi, formazione di tetrossido di rutenio.

Calcolato per $Ru(C_5H_7O_2)_3$		Trovato
Ru	25,50	25,25
C	45,13	45,50
H	5,31	5,54

Venne determinato, per via crioscopica, il peso molecolare dell'acetilacetonato di rutenio in bromoformio (K = 144).

gr. 0,1894 di sostanza, sciolti in gr. 17,73 di bromoformio, determinarono un abbassamento di gradi 0,38, da cui si calcola un peso molecolare di 404. Peso molecolare teorico = 399. Dunque l'acetilacetone di rutenio è in soluzione monomolecolare come l'acetilacetonato di alluminio [1] mentre gli acetilacetonati degli elementi trivalenti delle terre rare sono bimolecolari [2].

Se ad una soluzione di acetilacetonato di rutenio in benzolo si aggiunge una soluzione di acetilatonato di alluminio (che, com'è noto, è incoloro), e si lascia evaporare lentamente la soluzione mista si ottengono dei cristalli omogenei tanto più rossi quanto più rutenio conteneva la soluzione. Se il rutenio era presente solo in quantità molto piccola si ottengono dei cristalli

[1] W. Biltz, Ann. 331, 334 (1904).
[2] Loc. cit.

appena rosei. Questi cristalli che contengono ad un tempo alluminio e rutenio sono soluzioni solide cristalline. Ciò prova che l'acetilacetonato di rutenio è isomorfo coll'acetilacetonato di alluminio.

Rodimolibdati.

Rodimolibdato di ammonio.

$$3(NH_4)_2O \cdot Rh_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O .$$

A gr. 50 di eptamolibdato di ammonio sciolti, in gr. 200 di acqua a freddo, si aggiungono gr. 10 di cloruro doppio di rodio e sodio sciolti in 25 cc. di acqua, e si scalda a bagno-maria finchè il liquido, da rosso, sia diventato giallo; poi si raffredda. Si separa tosto una polvere cristallina color ambra, che, esaminata al microscopio, risulta formata di laminette trasparenti a forma quadrata. Questa sostanza contiene ammoniaca, rodio e acido molibdico. È poco solubile in acqua a freddo; lo è di più a caldo. Dalle soluzioni in acqua calda cristallizza per raffreddamento. La sua solubilità viene diminuita dalla presenza di sali di ammonio.

Per dosare il rodio, la sostanza venne scaldata fortemente in capsula di platino con un eccesso di carbonato potassico. L'ossido di rodio, che così si ottiene, venne separato per filtrazione, calcinato in corrente di idrogeno, lavato con acido cloridrico, poi di nuovo ridotto. Il molibdeno venne separato dal filtrato come solfuro, e pesato come anidride molibdica.

	Calcolato per $3(NH_4)_2O \cdot Rh_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot 20H_2O$	Trovato
Rh	8,23	8.25
N	3.35	3,29
MoO_3	69,18	68,67

Il rodimolibdato di ammonio corrisponde dunque perfettamente ai molibdati complessi di Al Fe^{III} e Cr^{III}, descritti da Struve [1] fin dal 1854

$$3(NH_4)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$$
$$3(NH_4)_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$$
$$3(NH_4)_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O .$$

Friedheim e Keller [2] descrissero nel 1906 un cobaltimolibdato di ammonio, al quale rimasero incerti se attribuire la formula

$$3(NH_4)_2O\,Co_2O_3 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O$$

o l'altra

$$3(NH_4)_2O \cdot CoO \cdot CoO_2 \cdot 12\,MoO_3 \cdot 20\,H_2O .$$

[1] Journ. prakt. Chem., 61_{437}.
[2] Ber. 39_{4301}.

Io ho preparato, secondo Friedheim e Keller, del cobaltimolibdato di ammonio, che è un composto cristallizzato verde. In una sua soluzione satura a freddo ho sciolto, a caldo, del rodimolibdato di ammonio. Per raffreddamento, ho ottenuto un deposito cristallino, omogeneamente colorato in verdognolo che conteneva Rh e Co. Il cobaltimolibdato è dunque isomorfo col rodimolibdato, ed è da ritenere che, in esso, il cobalto sia tutto nella forma trivalente. Ciò venne confermato anche preparando analogamente cristalli misti del composto di cobalto con quelli alluminio e di cromo (N.B. Il cromimolibdato di ammonio ha un color roseo-lilla).

Rodimolibdato di potassio.

$3\,K_2O\,.\,Rh_2O_3\,.\,12\,MoO_3\,.\,20\,H_2O\,.$

Venne ottenuto trattando una soluzione, calda, e al massimo concentrata di rodimolibdato di ammonio, con una soluzione satura di cloruro potassico. Si separa per raffreddamento in cristalli tabulari, analoghi a quelli del composto ammonico.

	Calcolato per $3K_2O\,.\,Rh_2O_3\,.\,12\,MoO_3\,.\,20\,H_2O$	Trovato
Rh	7,84	7,97
MoO_3	65,84	65,10
K	8,94	9,07

Acetilacetonato di palladio.

$Pd(C_5H_7O_2)_2\,.$

A. Werner (1) ottenne l'acetilacetonato del platino bivalente trattando a caldo il cloroplatinito potassico, prima con potassa caustica, poi con acetilacetone. Io ho trovato più conveniente di operare per il palladio come per il rutenio. Una soluzione di cloruro palladoso viene trattata a freddo con bicarbonato potassico in eccesso; poi con acetilacetone in quantità calcolata. Agitando fortemente il liquido perchè l'acetilacetone si mescoli bene con la soluzione, si forma tosto un precipitato cristallino giallo-canario che è l'acetilacetonato di palladio. Esso venne ricristallizzato dal benzolo e, all'analisi diede i seguenti risultati:

Calcolato per $Pd(C_5H_7O_2)_2$		Trovato
Pd	35,01	34,61
C	39,37	39,37
H	4,63	4.75

(1) Ber., 34_{2592} (1901).

Come l'acetilacetonato di platino bivalente (1), anche quello di palladio è in soluzione monomolecolare. Ciò venne determinato per via crioscopica in bromoformio (K = 144). Gr. 0,2604 di sostanza, sciolti in gr. 18,195 di bromoformio, diedero un abbassamento di gradi 0,69, da cui si calcola un peso molecolare di 298. Peso molecolare teorico = 305.

Col metodo di Retgers venne riconosciuto l'isomorfismo dell'acetilacetonato di palladio coll'acetilacetonato rameico. Dalle soluzioni miste dei due composti in cloroformio si separano cristalli più o meno verdi, o azzurri, o giallastri, a seconda che prevale nella soluzione il rame o il palladio.

Chimica — *Sulle ossime dell'α-naftil-fenil-chetone*. Nota di Mario Betti e di Pasquale Poccianti (2), presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

L'α-naftil-fenil-chetone:

$$C_{10}H_7—CO—C_6H_5,$$

chetone asimmetrico, fa prevedere la possibilità di due ossime stereoisomeriche:

$$C_{10}H_7—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—C_6H_5 \qquad \text{e} \qquad C_{10}H_7—\underset{\underset{HO—N}{\|}}{C}—C_6H_5 .$$

Nella letteratura si trova menzione di un'ossima oleosa, di colore giallastro, preparata da Spiegler nel 1884 (3) per azione del cloridrato di idrossilamina sul naftil-fenil-chetone in soluzione alcoolica bollente. La formazione di questa ossima non è stata confermata dai successivi sperimentatori. Infatti, qualche anno più tardi, Kegel (4), riscaldando a 100-110° il chetone con cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica ottenne invece un'ossima cristallizzata in ciuffi bianchi fusibili a 140-142°. Nel 1908 Caille (5) descrisse poi un'ossima cristallizzata in aghi bianchi, setacei, fusibili a 73°, tenuta per azione dell'idrossilamina sul chetone in presenza di cloruro di zinco.

L'azione dell'idrossilamina sul naftil-fenil-chetone avviene con una certa difficoltà: forse i due gruppi naftilico e fenilico, per impedimento sterico,

(1) Ber., 34_{2599} (1901).

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Siena.

(3) Monatshefte, *5*, 200; Ber. *17*, I, 810 (1884).

(4) Annalen, *247*, 181; Ber. *21*, III, R. 723 (1888).

(5) Bull. Soc. chim. [4], III. 916 (1908).

ostacolano la reazione della base col gruppo carbonilico, come talvolta accade in altri casi simili (1). Questa difficoltà fu, del resto, rilevata già da altri sperimentatori, e per es. da Rousset, che non riuscì ad ottenere l'ossima dell'α-naftil-fenil-chetone, e poi anche da Caille (loc. cit.), che potè prepararla soltanto in condizioni speciali.

Per azione dell'idrossilamina sull'α-naftil-fenil-chetone, variando opportunamente le condizioni della reazione, come sarà esposto dettagliatamente più avanti, abbiamo potuto ottenere *due composti isomerici*, verosimilmente due ossime stereoisomeriche, *fusibili* l'una a *127°*, l'altra a *161°*, delle quali la prima si trasforma nella seconda.

Il miscuglio di questi due composti fonde a circa 140-145° e corrisponde probabilmente all'ossima descritta da Kegel. Non ci fu invece possibile di ottenere l'ossima fusibile a 73° descritta da Caille, ma nelle condizioni da lui indicate riottenemmo chetone inalterato (f. 73-74°): in condizioni soltanto di poco diverse da quelle ottenemmo un miscuglio dei due composti fusibili rispettivamente a 127° ed a 161°.

α-Naftil-fenil-chetone. $C_{10}H_7—CO—C_6H_5$ — Per la preparazione del chetone fu seguìto il metodo proposto da Grucarevic e Merz (2), consistente nel far bollire a ricadere per 3 o 4 ore gr. 100 di naftalina e gr. 80 di cloruro di benzoile, insieme con un piccolo pezzetto di zinco (3). Cessato lo sviluppo di acido cloridrico il prodotto si distilla a fiamma diretta. L'olio giallo denso che si raccoglie viene trattato con etere e con un po' di alcool e dopo qualche giorno di riposo per evaporazione parziale del solvente fornisce un'abbondante cristallizzazione di prismi massicci lucenti, costituita per la massima parte di α-chetone. Il β-chetone, che per quanto in proporzione minore si forma insieme con questo, rimane nelle acque madri, e si può ricavare ulteriormente (4).

L'α-chetone si cristallizza dall'alcool e puro fonde a 75°.5 (il chetone β fonde a 82°).

(1) Cfr. Claus e Stiebel, Ber. *20*, 3101 (1887); Beckmann, Ann. *252*, 14 (1889); Hantzsch, Ber. *23*, 2772 (1890); V. Meyer ed altri. Feith e Davies Ber. *24*, 3546 (1891), hanno trovato che a temperatura relativamente bassa l'acetomesitilene non reagisce coll'idrossilamina, ma con più forte riscaldamento si forma un composto che però non è l'ossima, ma è il prodotto corrispondente alla trasposizione di Beckmann.

(2) Ber. *6*, 1238 (1873).

(3) Invece dello zinco può servire come catalizzatore anche una traccia di anidride fosforica, come ha recentemente trovato H. Lecher (Ber. *46*, 2664 (1913).

(4) Per separare i due chetoni α e β, Rousset (Bull. sc. Chim. [3], 15, 71) consiglia di trattare la soluzione benzenica del prodotto greggio con acido picrico: precipita soltanto il chetone β.

α-Naftil-fenil-chetone puro, esente da composto β, si può ottenere secondo G. Reddelien, Ber. *46*, 2718 (1913) facendo agire il cloruro dell'acido α-naftoico sul benzolo in soluzione nel solfuro di carbonio ed in presenza di cloruro d'alluminio.

AZIONE DELL'IDROSSILAMINA SULL'α-NAFTIL-FENIL-CHETONE.

Si ottiene generalmente un prodotto misto, di punto di fusione non netto, che cristallizzato ripetutamente dall'alcool fornisce un composto di punto di fusione costante e di aspetto uniforme. A seconda delle condizioni della preparazione, questo composto corrisponde o all'isomero 127° o a quello 161°. Se si fa agire l'idrossilamina messa in libertà dal suo cloridrato per mezzo dell'alcali, si forma prevalentemente l'isomerico 127°, se si fa agire il cloridrato di idrossilamina, senza aggiunta di alcali, si ha invece in maggiore proporzione il composto fusibile a 161°.

Composto fusibile a 127°. — Si ottiene quasi esclusivamente operando nelle condizioni seguenti. A 5 gr. di chetone disciolti in 25 cc. di alcool ordinario si aggiungono 2 gr. di cloridrato di idrossilamina e 6 cc. di *idrato sodico al 20 %*. Si scalda in autoclave a 130-140° per circa 8 ore, dopo di che il liquido si versa in una bevuta, vi si aggiunge il poco alcool di lavaggio del recipiente dell'autoclave, e si tratta tutto con acqua fino ad incipiente intorbidamento. Col riposo si forma un deposito cristallino che greggio si liquefà verso i 125° ma diviene completamente limpido soltanto verso 145°. Cristallizzato più volte dall'alcool fonde costantemente a 127°. Si presenta in *cristalli bianchi, opachi riuniti in aggregati sferici a forma di cavolfiore.*

Analisi: I gr. 0,1841; CO_2 gr. 0,5582; H_2O gr. 0,0883,
II gr. 0,2844; azoto secco a 24° e 726^{mm} cc. 14,8.

	Trovato %		Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$
	I	II	
C	82,69	—	82,59
H	5,33	—	5,30
N	—	5,71	5,67

Peso molecolare per ebullioscopia in cloroformio (K = 36):
Sostanza gr. 0,3462; solvente gr. 39,08; $\Delta = 0°,140$.

P. m. trovato	Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$
228	247

Alla formula $C_{17}H_{13}ON$ corrisponde l'*ossima dell'α-naftil-fenil-chetone*:

$$C_{10}H_6—C(NOH)—C_6H_5.$$

Un prodotto fusibile a circa 120°, ma completamente limpido soltanto a 138°, si ottiene aggiungendo a 7 gr. di chetone sciolti in 50 cc. di alcool, 3 gr. di cloridrato di idrossilamina, e gr. 2,25 di *carbonato sodico secco*, e scaldando per 8 o 9 ore a ricadere sotto la pressione di 13 cm. di mer-

curio. Anche questo prodotto è per la massima parte costituito dall'isomerico fusibile a 127°.

Composto fusibile a 161°. — Si ottiene quasi esclusivamente questo isomerico nelle condizioni seguenti. Grammi 7 di chetone sciolti in 30 cc. di alcool ordinario si trattano con 3 gr. di cloridrato di idrossilamina e si scalda in autoclave a 135-140° per circa 8 ore. Il liquido si tratta poi con acqua fino ad incipiente intorbidamento, e col riposo fornisce un prodotto cristallino fusibile a 135-140°. Cristallizzato più volte dall'alcool fonde costantemente a 161°. Si presenta in *cristalletti massicci, incolori, trasparenti.*

Analisi: I gr. 0,2557; CO_2 gr. 0,7730; H_2O gr. 0,1224,
II gr. 0,2142; azoto secco a 16°,2 e 737^{mm} cc. 9,8.

	Trovato %		Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$
	I	II	
C	82,45	—	82,59
H	5,32	—	5,30
N	—	5,24	5,67

Peso molecolare per ebullioscopia in cloroformio (K = 36):
Sostanza gr. 0,3780; solvente gr. 36,28; $\Delta = 0°,160$.

P. m. trovato	Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$
234	247

Il miscuglio a parti eguali dei due composti ora descritti fonde da 135° a 140°: un miscuglio contenente due parti di composto 161° e una parte di composto 127° fonde a 140-145°. È possibile che questo prodotto misto rappresenti l'ossima descritta da Kegel (loc. cit.) con punto di fusione 140-142°, poichè nelle condizioni da lui accennate (cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica) si forma appunto in proporzione preponderante l'isomerico 161°.

Furon fatti anche dei *tentativi per ottenere l'ossima con punto di fusione 73°* descritta da Caille.

In una prima prova, seguendo esattamente le indicazioni riportate nella sua Nota (loc. cit.), gr. 6 di chetone sciolti in 60 cc. di alcool a 95° furon trattati con gr. 2,3 di cloridrato di idrossilamina, e con gr. 1,5 di idrato sodico in soluzione alcoolica. Si fece bollire per 5 minuti a bagno-maria, e nel frattempo furono aggiunti al miscuglio 3 gr. di cloruro di zinco fuso e polverizzato. Dopo raffreddamento fu aggiunta dell'acqua bollente acidificata con acido cloridrico, che disciolse prima il precipitato di composti minerali intanto formatosi, e dette poi luogo ad un intorbidamento seguìto dalla formazione di aghi, setacei bianchi. Questi fondevano bensì a 73° ma non contenevano azoto: erano chetone immutato, che fonde anche esso a

73-75°, e che trattato con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-aranciata simile a quella che dànno le sue ossime.

Altri tentativi nei quali fu adoperato alcool assoluto invece che alcool a 95°, oppure maggiore quantità di cloruro di zinco di quella sopra accennata, o cloridrato di idrossilamina in più forte rccesso, o fu scaldato per più lungo tempo, non condussero ad altro che a chetone immutatc. Soltanto in un caso, nel quale la quantità dell'idrato sodico aggiunta era maggiore delle altre volte, e la *reazione* del liquido fortemente *alcalina*, fu ottenuto un prodotto misto, che per cristallizzazione frazionata, fornì i due composti 127° e 161°, con prevalenza di quello 127°.

Trasformazione del composto 127° nel composto 161°. — Come abbiamo visto il composto 127° si forma quando il miscuglio della reazione è alcalino, il composto 161° invece quando il miscuglio è acido.

Il composto 127° sciolto nell'alcool ordinario acidificato con acido cloridrico diluito, se si scalda a ricadere per 9 o 10 ore *si trasforma nel composto 161°*. Infatti, per raffreddamento cristallizza un prodotto che ha l'aspetto cristallino di questo, e fonde verso 150°. Dopo cristallizzazione dall'alcool, fonde a 159-160°.

Viceversa *il composto 161°* riscaldato in condizioni analoghe a quelle ora descritte, ma con alcool contenente un po' di soda caustica, *rimane immutato*.

La trasformazione del composto 127° in quello 161° avviene in parte anche *spontaneamente*. Un campione che fondeva nettamente a 127° lasciato a sè per cinque mesi, cambiò di aspetto e per riscaldamento si rammolliva verso 127°, ma fondeva completamente soltanto verso 150°. Viceversa il composto 161° conserva inalterati il suo aspetto, ed il suo punto di fusione.

Derivati benzoilici dei composti fusibili a 127° ed a 161°.

Per la benzoilazione si seguì il metodo di Schotten-Baumann e fu raggiunta nettamente e sollecitamente con ambedue i composti. Si ottennero prodotti che purificati dall'alcool cristallizzano in piccoli prismi romboedrici fusibili a 118°. I derivati benzoilici corrispondenti ai due diversi prodotti di partenza, fondono egualmente a 118°, anche se mescolati insieme intimamente.

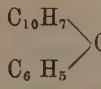
Analisi: gr. 0,1820; CO_2 gr. 0,5464; H_2O gr. 0,0833.

	Trovato %	Calcolato per $C_{24}H_{17}O_3N$
C	81,88	82,05
H	5,08	4,84

Il derivato benzoilico proveniente dal composto fusibile a 127° fu sciolto in alcool e fu scaldato con precauzione a bagno-maria insieme con poca soda caustica diluita. Dopo raffreddamento fu fatta gorgogliare nel liquido una

corrente di anidride carbonica che dette luogo ad un precipitato bianco. Lavato con alcool ed essiccato fonde a 161°. *Nella benzoilazione il composto 127° si trasforma dunque in quello 161°.*

RIDUZIONE DEI COMPOSTI FUSIBILI A 127° ED A 161°.
CLORIDRATO DI NAFTIL-BENZILAMINA:



I due composti furono sciolti separatamente nell'alcool ed in condizioni assolutamente identiche furono ridotti con polvere di zinco e acido cloridrico diluito. Dopo 18 ore di riposo in ambedue le soluzioni si era formato un precipitato bianco, voluminoso che fu separato filtrando e purificato dall'alcool acquoso bollente. Col raffreddamento cristallizzarono delle rosette bianche, setacee, leggere, fusibili con decomposizione a 275-278°. Da ambedue i composti 127° e 161° si ottengono prodotti identici che mescolati intimamente fondono tuttavia a 275-278°.

Analisi:

Cloridrato proveniente dal composto fusibile a 161°.

I gr. 0,3075; CO_2 gr. 0,8552; H_2O gr. 0,1626;
II » 0,2528; azoto secco a 24°,4 e 730^{mm} cc. 12,8;
III » 0,2690; $AgNO_3$ $^N/_{10}$ consumato cc. 9,84.

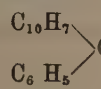
	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{15}N.HCl$
C	75,85	75,70
H	5,88	5,94
N	5,58	5,20
Cl	12,97	13,17

Cloridrato proveniente dal composto fusibile a 127°.

gr. 0,2020; CO_2 0,5630; H_2O gr. 0,1076;

	Trovato %	Calcolato per $C_{17}H_{15}N.HCl$
C	76,01	75,70
H	5,92	5,94

Il composto ora analizzato corrisponde al *cloridrato* di *naftil-benzilamina*:



Questo composto fu già ottenuto da Busche e Leefhelm [1] per mezzo di

[1] Journ. f. prakt. chem. [2], 77, 14 (1908).

idrobenzamide e bromuro di α-naftilmagnesio ed i caratteri descritti dagli AA. concordano con quelli del prodotto da noi ottenuto. Per azione dell'acido nitroso gli AA. ne ottennero anche il corrispondente fenil-naftilcarbinolo:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH.OH.$$

Dal cloridrato ottenuto nella riduzione tanto del composto 127° quanto di quello 161° furono preparati i derivati benzoilici della base, col solito metodo di Schotten-Baumann. In ambedue i casi si ebbe un composto che, purificato dall'alcool cristallizza in ciuffi di lunghi aghi setacei fusibili a 178°.

Analisi: gr. 0,1438; CO_2 gr. 0,4520; H_2O gr. 0,0760.

	Trovato %	Calcolato per $C_{24}H_{19}ON$
C	85,72	85,46
H	5,87	5,64

Il derivato benzoilico della naftil-benzilamina:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!CH.NH(CO.C_6H_5)$$

corrisponde appunto alla composizione: $C_{24}H_{19}ON$.

Il fatto che ambedue i composti 127° e 161°, si trasformano per riduzione nella naftil-benzilamina fa escludere il dubbio che uno dei due isomerici invece che alla forma ossimica del naftil-fenilchetone possa corrispodere ad uno dei due seguenti composti:

$$\begin{matrix} C_6H_5—CO \\ | \\ C_{10}H_7—NH \end{matrix}$$

Benzoil-α-naftilamina (161-162°)

$$\begin{matrix} C_6H_5—NH \\ | \\ C_{10}H_7—CO \end{matrix}$$

Anilide dell'ac. α-naftoico (160°)

formatosi in seguito alla nota trasposizione delle ossime. Anche la facilità colla quale ambedue i composti 127° e 161° formano derivati benzoilici sta contro questa supposizione.

Per la interpretazione dei due isomeri, 127° e 161°, non rimangono quindi altro che le due configurazioni stereochimiche:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7—C—C_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix} \qquad \text{e} \qquad \begin{matrix} C_{10}H_7—C—C_6H_5 \\ \| \\ HO—N \end{matrix}$$

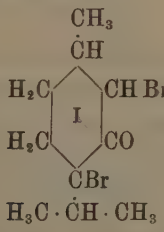
Altre indagini intorno a questi composti faranno argomento di ulteriore pubblicazione (1).

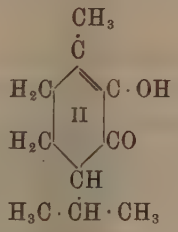
(1) Il dott. Poccianti si riserva di studiare l'azione dell'idrossilamina sul β-naftilfenilchetone, come pure quella dell'acido nitrico sopra ambedue i chetoni α e β, e renderà noti prossimamente i risultati delle indagini attualmente in corso di esperimento.

M. B.

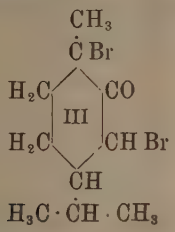
Chimica. — *Bibromotetraidrocarvone e sua trasformazione in buccocanfora* (1). Nota di G. Cusmano e P. Poccianti, presentata dal Socio E. Paternò.

Di recente uno di noi (2) ha stabilito la formola I per il bibromomentone, descritto fin dal 1896 da E. Beckmann e H. Eickelberg (3), e inoltre ha fatto conoscere che il composto medesimo, sotto l'azione degli alcali, fornisce buccocanfora (II)





In questa Nota diremo di un bibromotetraidrocarvone, da noi ottenuto per la prima volta e per il quale abbiamo dimostrata la formola III, analoga a quella del bibromomentone



Anche il nuovo composto, trattato con idrato potassico in soluzione acquosa al 2,5 %, alla temperatura di 40-50°, si trasforma in buccocanfora. Ora, stando a casi noti (4), nelle condizioni riferite gli atomi di alogeno legati ad atomi di carbonio secondarî vengono sostituiti dall'ossidrile, mentre gli atomi di alogeno uniti ad atomi di carbonio terziarî o vengono sostituiti con l'ossidrile, o sottratti come idracidi. Perciò, dal bibromomentone e dal

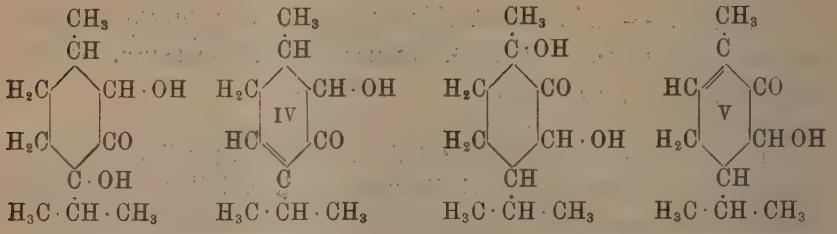
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Istituto di Studi superiori in Firenze.

(2) G. Cusmano, questi Rendiconti, vol. XXII, V, 2°, 569.

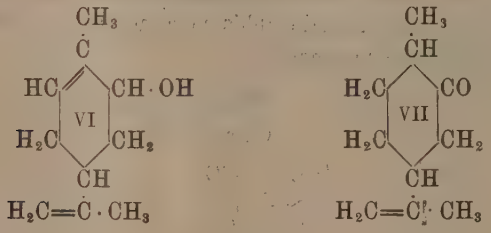
(3) Ber., *29*, 418 [1896].

(4) O. Wallach, Ann., *281*, 128-131 [1894]; *324*, 86-87 [1902].

bibromotetraidrocarvone potevamo attendere rispettivamente le due coppie di composti:



Ma noi, accanto alla buccocanfora, abbiamo potuto verificare solamente la presenza dei composti biossidrilati. Gli alcooli terpenici non saturi IV e V, seppure realmente si formano in un primo momento della reazione riferita, si devono tosto cambiare nell'isomerica buccocanfora. È noto che il carveolo (VI), per cause diverse, si trasforma facilmente (1) in diidrocarvone (VII)



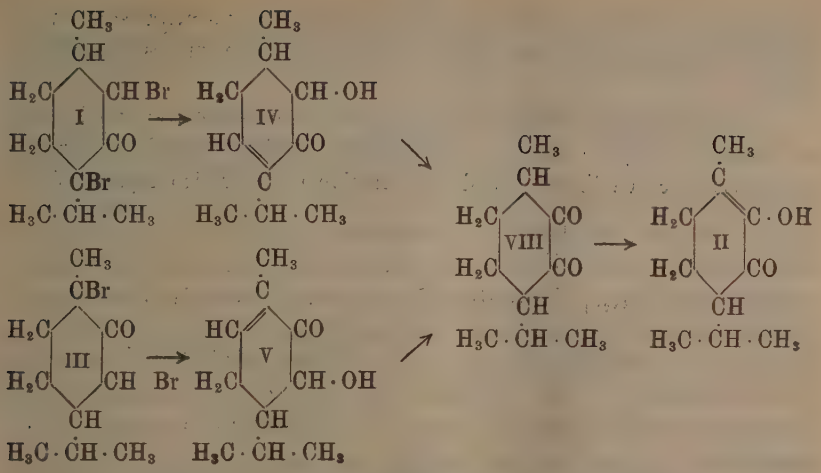
Se si ammette che una analoga trasposizione intramolecolare subiscano gli alcooli IV e V, allora essi forniranno ambedue il dichetone VIII.

Quest'ultimo fu descritto da Martine (2) e secondo Semmler e Mc. Kenzie (3) passa facilmente a buccocanfora. Quindi, la formazione di tale sostanza dai derivati bromurati del mentone e del tetraidrocarvone si potrebbe così riassumere:

(1) O. Wallach, Ann. *281*, 128 [1894]; *306*, 273 [1899]; *324* 86 [1902] e *Terpene und Campher*, pag. 366 (Lipsia, 1909).

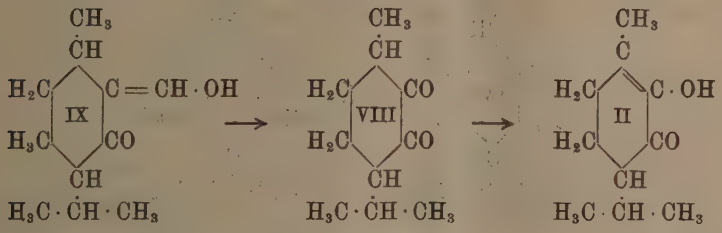
(2) Ann. de Chim. et Phys. [8], 3, 49 [1904].

(3) Berichte, *39*, 1158 [1906].



La buccocanfora da noi ottenuta, nonostante provenga da materiale otticamente attivo e conservi un atomo di carbonio asimmetrico, non manifesta nessun potere rotatorio. Stando agli schemi sopra scritti, ciò poteva prevedersi nella sintesi dal bibromomentone; dall'altra sintesi, invece, non risulta se l'atomo di idrogeno legato al carbonio asimmetrico in 4 prenda parte alla trasposizione che conduce dall'alcool V al dichetone VIII.

Parimente inattiva è la buccocanfora ottenuta (attraverso il dichetone VIII) da Semmler e Mc. Kenzie [1] ossidando, o in ambiente acido o con ozono in presenza di acqua, l'ossimetilen-mentone attivo (IX)



e in questo caso è evidente che si poteva ottenere un composto rotatorio.

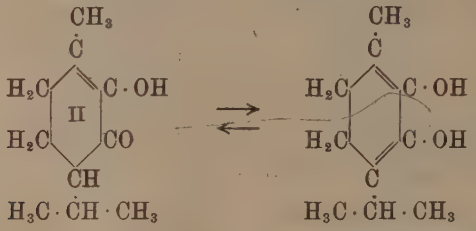
Ma il fatto più notevole è che anche la buccocanfora estratta dalle foglie di bucco (*Barosma* o *diosma crestata*) risulta inattiva e identica a quella sintetica.

Ora è conosciuta la regola (a cui sin oggi si citava come eccezione solamente il dipentene) che i composti con atomi di carbonio asimmetrico elaborati dalle cellule vegetali o animali si presentano costantemente in

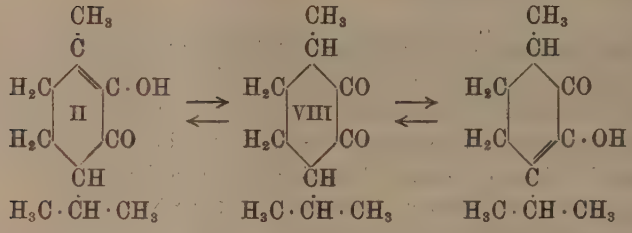
[1] Loc. cit.

forma attiva. Quindi la buccocanfora costituirebbe un'altra eccezione, e bisogna ammettere che essa si racemizzi all'atto della sua estrazione dalla pianta.

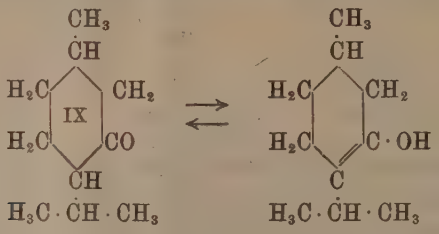
La buccocanfora contiene un atomo di carbonio asimmetrico cui è legato un atomo di idrogeno capace di tautomeria. Possiamo quindi spiegare la racemizzazione con l'esistenza di uno scambio cheto-enolico espresso da



oppure da



Un meccanismo analogo è stato ammesso, come è noto [1] per spiegare la racemizzazione del mentone (IX)



e di altri composti. In questi casi però il fenomeno di tautomeria e quindi la racemizzazione ha un decorso assai lento e si manifesta specialmente sotto l'influenza di agenti chimici o fisici, mentre per la buccocanfora si manifesterebbe assai rapidamente.

Bibromo-1-3-tetraidrocarvone.

Il tetraidrocarvone che ci ha servito per la preparazione del composto bromurato si è ottenuto secondo le indicazioni di Vavon [2], riducendo il

[1] Stewart, Stereochemistry, 36 (Londra, 1907).

[2] Bull. [4], 9, 256 (1911).

carvone con idrogeno in presenza di nero di platino. Il processo permette di ottenere agevolmente il chetone puro, poichè, se si usa la precauzione di impiegare carvone di fresco distillato, l'idrogeno viene assorbito per tempi eguali in misura costante fino alla quantità corrispondente a quattro atomi; dopodichè un rallentamento sensibilissimo nell'assorbimento segna il passaggio dal tetraidrocarvone al tetraidrocarveolo.

Ad una soluzione cloroformica di gr. 20 di tetraidrocarvone si aggiunge goccia a goccia il bromo. Si osserva un breve periodo di induzione, durante il quale la soluzione rimane colorata; indi il bromo viene assorbito assai rapidamente e si sviluppa acido bromidrico. Quando si sono aggiunti circa cc. 12 di bromo la soluzione torna a colorarsi e l'assorbimento dell'alogeno diviene lentissimo anche alla luce solare diretta, sebbene la quantità corrispondente a quattro atomi di bromo sia cc. 13. A reazione finita si diluisce con etere, si lava con acqua e poi con soda; indi si lasciano liberamente evaporare i solventi. Dal residuo oleoso si depongono rapidamente gr. 27 di grossi cristalli prismatici; aggiungendo a questi altri 4 gr. forniti dalle acque madri dopo alcuni giorni, si perviene a un rendimento del 75-76 %.

Rimane un olio che svolge fumi di acido bromidrico e che col tempo assume un colore violaceo.

Il bibromotetraidrocarvone, ottenuto nel modo descritto, si purifica con una sola cristallizzazione dall'alcool; allora si presenta in begli aghi lucenti, incolori, che fondono a 81°. Si scioglie nell'alcool a 95° nella proporzione del 5 % circa alla temperatura ordinaria, mentre è solubilissimo nell'alcool bollente. È pure molto solubile in etere, cloroformio, benzolo, ligroina, tetracloruro di carbonio, ed è insolubile in acqua.

Analisi: gr. 0,1529, decomposti con soda nel crogiuolo di Piria, richiesero cc. 9,8 di $AgNO_3$ $n/10$.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{16}OBr_2$
Br %	51,27	51,28

Potere rotatorio: gr. 0,4500 in cc. 15 di alcool a 95°, ossia una soluzione al 3 % in tubo di 200 mm.: $\alpha_D^{12} = -8°,85$, da cui:

$$[\alpha]_D^{12} = -147°,5$$

Il tetraidrocarvone impiegato nella bromurazione aveva

$$[\alpha]_D = -24°,1.$$

Nella nota già citata è stato dimostrato che un atomo di bromo del bibromomentone si può facilmente sostituire con i radicali dell'idrossilamina, dell'anilina e della piperidina e ottenere composti ben cristallizzati.

Queste reazioni e altre simili abbiamo ora tentate sul derivato bromurato del tetraidrocarvone, mettendoci nelle stesse condizioni dell'altro caso.

Per il momento non si sono ottenuti risultati positivi nè con le basi aminiche, nè con il cianuro di potassio e il nitrito d'argento. Una reazione nel senso da noi cercato si è avuta però con la piperidina.

Piperide $C_{10}H_{16}BrO \cdot NC_5H_{10}$.

Se si mescolano a freddo le quantità corrispondenti a due molecole della base e una del chetone, si ha una reazione violenta con notevole sviluppo di calore e di fumi: si ottiene un liquido bruno. La reazione si può mitigare usando le due sostanze disciolte nell'etere. Una soluzione di 3 grammi (1 molecola) di dibromotetraidrocarvone si aggiunge alla soluzione di gr. 1.65 (2 molecole) di piperidina. Precipita subito in minuti cristalli bianchi bromidrato di piperidina, in misura di gr. 1,7, cioè corrispondentemente alla equazione:

$$C_{10}H_{16}Br_2O + 2\,C_5H_{11}N = C_{10}H_{16}BrO \cdot NC_5H_{10} + C_5H_{11}N \cdot HBr.$$

Nel liquido rimane la piperide la quale, fatto evaporare il solvente, si separa come olio (gr. 2.25). Dopo qualche tempo parte di esso cristallizza: percui si spreme alla tromba e si scioglie la sostanza solida in alcool bollente. Per raffreddamento si depositano aghetti incolori, lucenti, che all'analisi risultano della composizione della piperide:

gr. 0,1219 richiesero cc. 3,86 di $AgNO_3$ *n*/10:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{26}BrON$
Br %	25,17	25,28

La piperide fonde a 117°; proseguendo a riscaldare, il liquido di fusione abbandona a 130° una sostanza solida.

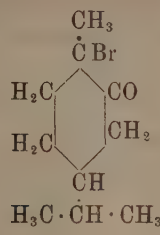
Trasformazione del bibromo 1-3 tetraidrocarvone in buccocanfora.

Grammi 1 del chetone bromurato si sbatte con soluzione acquosa di idrato potassico al 2,5 %, alla temperatura di 40-50°. Dopo due ore si ha una soluzione limpida, in cui si fa gorgogliare anidride carbonica. Precipita un composto in aghi lucenti, che si riscontra identico con la buccocanfora. Di esso se ne raccolgono gr. 0,45 invece di 0,55 calcolati.

Dai dati riferiti risulta che il bibromotetraidrocarvone si trasforma più rapidamente e più completamente in buccocanfora che non il bibromomentone.

Per ciò che riguarda la *posizione dei due atomi dell'alogeno nel bibromotetraidrocarvone*, la reazione ora descritta stabilisce che uno di essi è legato al carbonio 3 adiacente al carbonile. La posizione dell'altro risulta

dall'esistenza del monobromo-1-tetraidrocarvone



preparato, ora è qualche anno, da Kötz e Steinhorst (1) facendo reagire quantità equimolecolari di bromo e del chetone. Del resto la tendenza dell'alogeno a sostituire l'idrogeno in 1 si rileva anche dal fatto che un isomero del nostro composto, il bibromo-1-8-tetraidrocarvone, è stato ottenuto (2) introducendo un secondo atomo di bromo nel bromo-8-tetraidrocarvone, ottenuto a sua volta da diidrocarvone e acido bromidrico.

Chimica. — *Sull'incompatibilità fra salolo, sulfonal e β-naftolo.* Nota di Gino Bianchini, presentata dal Corrispondente A. Piutti.

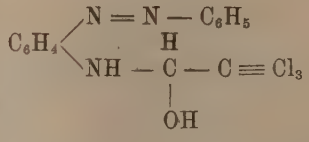
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul cloral-p-aminoazobenzene* (3). Nota di Mario Mayer, presentata dal Socio E. Paternò.

Una grande quantità di composti appartenenti al gruppo degli azo-, ozo-amino-derivati ed affini, in seguito agli studî dell'Hantzsch (4) si sono mostrati capaci di esistere in due o più *forme* variamente colorate, e per lo più differenti anche per qualche altra proprietà fisica, come il punto di fusione, il vario potere assorbente delle loro soluzioni, e via dicendo. Ciò nondimeno, queste forme hanno identica composizione chimica ed uguale grandezza molecolare. Sono varie le spiegazioni, ancora lontane dall'esser del tutto soddisfacenti, che si invocano per questa nuove specie di isomeria; nè è mia intenzione di discuterle. Mi basti per ora di accennare ad un altro caso nuovo.

(1) Centralbl., 1911 (I), 731.
(2) Wallach, Ann., *279*, 389 e Bayer, Berichte, *31*, 3208.
(3) Lavoro eseguito nel R. Istituto di studî superiori in Firenze.
(4) Ber. *40*, 330, 1533; *43*, 106, 1651, 1688, 2512 e seg.

Nel 1898, M. Betti (1), facendo reagire l'idrato di cloralio col p-aminoazobenzene, ottenne, per eliminazione d'una molecola d'acqua a 90-95°, un composto di color rosso aranciato al quale egli stesso attribuì la costituzione seguente:



Già il Betti stesso aveva notato che il composto rosso da lui ottenuto direttamente facendo reagire a bagno-maria con poche gocce d'alcool i due costituenti, si poteva avere cristallizzato in pagliette gialle dall'etere di petrolio; mentre da un miscuglio di benzene e di etere di petrolio si otteneva in aghi aranciati, fondenti a 127°.

Separazione delle due forme. — Il prodotto della sintesi del cloral-p-aminoazobenzene è una polvere rosso-scura che fonde già a 134°-135°. e che si scioglie piuttosto difficilmente in un miscuglio bollente di un terzo di benzene e due terzi di etere di petrolio (porzione bollente fra 35°-90°). Resta sempre indisciolta una piccolissima quantità di una sostanza nero-violacea che dall'analisi e dal comportamento si rivela essere cloridrato di aminoazobenzene impuro.

Dal miscuglio dei due solventi ricristallizza una grande quantità di aghi aranciati fondenti fra 125°, e 126°, a seconda delle preparazioni, che è un miscuglio delle due forme accanto a poca polvere rossa finamente cristallina, che fonde a 136°. Questa, analizzata, corrisponde ai valori richiesti dal cloral-aminoazobenzene puro:

gr. 0,2084 dettero gr. 0,3764 di CO_2 e gr. 0,0715 di H_2O;
gr. 0,1425 » cc. 14 di azoto a 9°,9 e a 767 mill.;
gr. 0,1854 » gr. 0,2305 di AgCl (metodo Carius).
Per $C_{14}H_{12}N_3OCl_3 = 344$:

	Calcolato %	Trovato
C	48,83	49,26
H	3,84	3,81
N	12,21	11,97
Cl	30,96	30,75

Cristallizzando però da molto etere di petrolio (un litro per 10 gr. di sostanza) 4 o 5 volte successivamente tanto il composto in aghi, quanto la polvere rossa, che è assai poco solubile, si ottiene una soluzione giallo-

(1) Gazz chim. ital., *28*, 241.

chiara, che, per raffreddamento, depone pagliette giallo-dorate fondenti a 116°-117°. Anche queste rappresentano il composto primitivo:

I. Gr. 0,1422 dettero gr. 0,2556 di CO_2 e gr. 0,0474 di H_2O
II. » 0,1277 » » 0,2260 » » 0,0413 »
III. » 0,0795 » cc. 8,0 di N a 9°,6 e a 750,5 mill.
IV. » 0,1620 » gr. 0,1682 di Ag Cl
V. » 0,1346 » » 0,1720. id.

Per $C_{14} H_{12} N_3 O Cl_3 = 344$:

	Calcolato °/₀	Trovato				
		I	II	III	IV	V
C	48,83	49,21	48,27	—	—	—
H	3,84	3,70	3,59	—	—	—
N	12,21	—	—	12,01	—	—
Cl	30,96	—	—	—	30,27	31,62

Proprietà delle due forme. — La forma *gialla*, che si presenta sempre in scagliette molto leggère, si ottiene pura ed in una certa quantità solamente nel modo anzidescritto, non mai per sintesi diretta. Fonde a 116°, trasformandosi in un liquido rosso, che si solidifica sui 120°, e che rifonde allora a 135°. Il punto di transizione delle due forme è dunque verso 120°.

Una determinazione di peso molecolare di questa forma ha dato, usando come solvente crioscopico la p-toluidina, un valore sufficientemente approssimato:

Sostanza gr. 0,8085 in gr. 7,52 di solvente:
Costante 524. Abbassamento osservato: 0°,130.
Peso molecolare trovato: 326; calcolato: 344.

La forma *rossa*, che fonde ad una temperatura più elevata della gialla (136°) ed è, come di regola, la più stabile, si ottiene direttamente dai componenti, e ogni qualvolta si cristallizza la forma gialla dalla maggior parte dei solventi: benzene, toluene, xilene, cloroformio, acetone, piridina, etere etilico, etere acetico. Talvolta, anche le soluzioni in etere di petrolio, dopo avere deposto quasi tutta la sostanza disciolta sotto la forma gialla, lasciano cristallizzare una tenue quantità della modificazione rossa. Pare che già allo stato solido la forma gialla abbia una tendenza a trasformarsi in forma rossa. Lo stesso succede comprimendo fortemente la forma gialla.

Le determinazioni di peso molecolare della forma rossa fatte col metodo ebullioscopico in benzene hanno mostrato che, alla temperatura di ebollizione del solvente, il composto è già dissociato nei suoi componenti, il cloralio e il p-aminoazobenzene:

Peso molecolare calcolato per il composto rosso: 344.
Trovato: 189, 215.
Peso molecolare dell'aminoazobenzene: 197.

Non vi può essere però dubbio che la forma rossa sia anch'essa monomolecolare, come la gialla, perchè, semplicemente evaporando una soluzione della forma gialla si riottiene, parzialmente almeno, la rossa, e perchè, in tutti i casi consimili finora osservati, le due modificazioni presentano sempre ugual grandezza molecolare.

Alla temperatura dell'aria liquida le due forme diventano ambedue di colore più pallido, ma non si nota un trasformarsi della modificazione rossa nella gialla.

Comportamento chimico delle due forme. — Chimicamente, le due forme, com'era prevedibile, si comportano in identico modo. Dànno con la stessa facilità, in soluzioni alcaline, uguali prodotti di decomposizione. I derivati acetilici e formilici che si ottengono per azione dell'anidride acetica e dell'acido formico, sono sempre rispettivamente l'acetil- e il formil-aminoazobenzene. I prodotti di salificazione con la brucina risultano anche essi uguali e di medesimo potere rotatorio (vedi in seguito).

Le soluzioni alcooliche di una forma qualsiasi del composto contengono sempre, accanto al composto inalterato, l'aminoazobenzene libero, che talvolta si separa puro, talvolta, invece, contenente cloralio. Evaporando una soluzione in alcool metilico, etilico o amilico, sulle pareti del recipiente si ottengono cristallizzate le due forme, l'una accanto all'altra, o in cristalli misti.

Dal complesso delle proprietà chimiche e fisiche delle due forme del cloral-p-aminoazobenzene, non si può concludere che queste rappresentino due isomeri chimici, nel senso dato finora a questa parola, perchè:

1) le due modificazioni conducono, con la stessa facilità, ad eguali prodotti di decomposizione e di addizione;

2) la forma stabile presso il punto di fusione (la rossa) è quella che fonde alla temperatura più elevata.

Gli altri criterî, dati dalla chimica fisica, per giudicare se due individui chimici sono veramente composti isomeri, nel nostro caso non si possono applicare, data la grande labilità del composto nella vicinanza del suo punto di fusione. Così, ad esempio, non è possibile di misurare la tensione di vapore delle due forme.

Non resta quindi da ammettere altro, per questo caso, che l'esistenza di una speciale isomeria (cromoisomeria), come fa Hantzsch; oppure si devono ricondurre i fenomeni osservati a semplici manifestazioni del polimorfismo.

Tentativo di scissione in antipodi ottici del cloralaminoazobenzene. — La formola ammessa per il nostro composto rivela la presenza d'un atomo di carbonio asimmetrico e, quindi, la possibilità di una scissione in antipodi ottici.

Poichè il composto, a causa della simultanea presenza di un ossidrile e del gruppo azoico, è dotato di proprietà acide, per quanto assai deboli, fu subito tentata la combinazione del composto racemico con una base forte

ed otticamente attiva: la bornilamina. Ma unendo in soluzione alcoolica quantità equimolecolari delle due sostanze, si ottennero cristalli di p-amino-azobenzene p. f. 125°, che rivelarono come la bornilamina avesse, al pari degli alcali caustici, scisso il composto primitivo.

Sostituita alla bornilamina una base attiva, ma più debole, la brucina, si usò, invece dell'alcool, solvente troppo dissociante, il benzene. Sciogliendo a blando calore in molto benzene quantità equimolecolari del composto e di brucina resa anidra (2/100 di gr. mol. in 40 cc. di benzene), ed evaporando lentamente il solvente nel vuoto su acido solforico, dopo alcuni giorni si depositano grossi cristalli rossi, prismatici, lunghi mezzo centimetro e più, mal formati, con strie longitudinali provenienti da ineguale accrescimento. Questi, lavati con benzene freddo, in cui sono poco solubili, ed essiccati, rappresentano, in peso, più della metà della somma dei componenti disciolti. Questo fatto si spiega colla presenza di benzene di cristallizzazione, che i cristalli non perdono neanche se mantenuti per molti giorni in una atmosfera rarefatta in presenza di paraffina. Fondono allora fra 45° e 50°. La determinazione di azoto, condotta sul prodotto ricristallizzato dal benzene tiepido, conduce ad un valore vicino a quello richiesto per un composto di una molecola di brucina con una di cloralaminoazobenzene e 2 molecole di benzene: gr. 0,0882 dettero cc. 6 di azoto a 12,°1 e a 751 mill.

Calcolato N °/₀ 7,83; trovato 8,05.

Una soluzione di gr. 0,14 in 20 cc. di benzene (0,7 °/₀) mostra una rotazione a sinistra di — 0°,65 per 200 mill. di strato; da cui $[\alpha]_D = -45°,7$.

Il composto ottenuto, che è il meno solubile, corrisponde dunque al simbolo ($\mp$), la brucina essendo sinistrogira ($[\alpha]_D = -120°$).

La soluzione benzenica da cui sono stati ottenuti i cristalli, per ulteriore evaporazione ne abbandona altri, che vengono separati; poi si converte totalmente in una massa vischiosa, che diventa dura e polverizzabile solo dopo molto tempo. Della attività ottica di questa si fa una sommaria determinazione:

Soluzione di gr. 0,63 in 20 cc. di benzene. Tubo da 200 mill. Rotazione osservata — 18°, da cui $[\alpha]_D = -286°$. Il prodotto più solubile e non cristallizzabile corrisponde dunque al simbolo (=).

Per isolare il cloralaminoazobenzene attivo dal suo sale di brucina non si poteva ricorrere che ad un acido organico debole che salificasse la brucina; ma tutti i tentativi sono falliti. Le prove fatte, usando soluzioni diluite di acido ossalico o acetico, hanno sempre condotto all'ossalato e all'acetato di brucina, ma anche, contemporaneamente, all'ossalato e all'acetato di aminoazobenzene, mentre si liberava il cloralio. Persino l'acqua fredda agisce in modo simile; ed i cristalli rossi del composto brucinico in un'atmosfera umida vanno in deliquescenza, decomponendosi in brucina, cloralio e amino-azobenzene.

Ringrazio il dott. Vico Menabuoni della valida collaborazione prestatami in questo lavoro.

Chimica. — *Sui polimeri dell'isosafrolo* (1). Nota di Mario Mayer, presentata dal Socio E. Paternò.

I polimeri dell'isosafrolo finora conosciuti sono due: quello fondente a 145° e preparato per la prima volta da Angeli e Mola (2), e quello di Puxeddu, di p. fus. 95°, preparato recentemente (3).

Ambedue questi composti sono da considerarsi come dimeri dell'isosafrolo. Per il composto di Angeli e Mola non ho ripetuto le determinazioni di peso molecolare: ho misurato invece la grandezza molecolare del composto di Puxeddu, usando il metodo ebullioscopico ed il benzene come solvente:

Concentrazione 1,32 %. Innalzamento osservato 0°,12.

Peso molecolare trovato 300. Per $[C_{10}H_{10}O_2]_2$ si calcola 324.

I due polimeri si ottengono non solo dal miscuglio commerciale di isosafroli (4), ma anche dal solo β-isosafrolo. Partendo da questo, i rendimenti sono anzi molto migliori, ed è perciò opportuno di separare il β-isosafrolo puro col metodo dei picrati di Hoering (5) e Baum (6).

Gli eventuali polimeri dell'α-isosafrolo non formano oggetto di questa Nota, data la grande difficoltà di preparazione di questo composto.

Preparazione del β-isosapolo e sua polimerizzazione. — Il β-isosafrolo, o trans-trans-isosafrolo, di formola

$$(CH_2)\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!> C_6H_3—CH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\

lina rossa, che si spreme accuratamente alla tromba, e si lava tre o quattro volte con alcool freddo, in cui non è troppo solubile. Le acque madri alcooliche, unite ai liquidi di lavaggio, si concentrano, e si riottiene ancora una certa quantità di composto rosso. Il rendimento totale è quasi quantitativo.

Per riottenere l'isosafrolo puro, si decompone il picrato con poco più della quantità equivalente di soluzione calda di carbonato sodico, sufficientemente diluita per tener disciolto, alla temperatura di 40°-50°, il picrato sodico formatosi. L'emulsione ottenuta si estrae tre volte con benzene, il quale discioglie facilmente il β-isosafrolo. Si distilla il benzene; poi si rettifica il residuo, che bolle sui 250° a pressione normale.

Per ottenere dal trans-isosafrolo l'uno o l'altro dei polimeri, basta agire con lo stesso polimerizzante: acido cloridrico acquoso o alcoolico, cloruro ferrico; *a temperatura ordinaria*, se si vuol ottenere il dimero di Puxeddu; *a temperatura di 150°*, se si vuole preparare il polimero di Angeli e Mola.

Il metodo migliore per preparare il polimero p. fus. 95°, è quello di lasciar a sè il β-isosafrolo sciolto in alcool-etere con acido cloridrico alcoolico e un po' di cloruro ferrico. L'azione dei raggi solari non accelera notevolmente il processo di polimerizzazione. Dopo un paio di giorni si nota già un imbrunimento del liquido; dopo due settimane si può allungarlo con acqua, e lavare, sempre con acqua, la pece grigiastra ottenuta. Questa, cristallizzata da alcool con 20 % di acotone, fornisce il dimero p. f. 95°, con un rendimento dell'80 %.

Per ottenere *direttamente* il polimero f. 145°, il metodo migliore è sempre quello di Angeli e Mola, cioè il riscaldamento, in tubi chiusi, dell'isosafrolo con acido cloridrico alcoolico [1]. Però è bene di non oltrepassare la temperatura di 150°, altrimenti il rendimento è troppo scarso, e si ottengono molte sostanze nere, dall'aspetto di pece.

Si può anche preparare questo composto agendo con cloruro ferrico, sublimato e secco, sull'isosafrolo. La reazione è violentissima, e si compie con notevole sviluppo di calore. La massa pastosa ottenuta si cristallizza dal solito miscuglio di alcool e acetone.

Però si ottiene con rendimento quantitativo il composto f. 145° da quello fondente più basso, soprariscaldando a 150° per molte ore quest'ultimo, o, meglio, distillandolo lentamente a secco. Ambedue i dimeri infatti bollono, a pressione ordinaria, a 380°; a 320°, alla pressione di 11 cm. di mercurio; ed il polimero p. f. 145° distilla assolutamente inalterato, mentre quello di p. f. 95° si trasforma in quello di punto di fusione più elevato.

Questa trasformazione meritava di esser studiata dal punto di vista spettrochimico, tanto più che da un certo tempo mi sto occupando di ricerche di questo genere, che tra poco pubblicherò in questi Rendiconti. Questo pas-

[1] Rendimento: 35 gr. di diisosafrolo greggio da 180 cc. di isosafrolo commerciale.

saggio dalla forma fondente più basso a quella di p. fus. più elevato rappresenta il metodo più facile per preparare rapidamente e semplicemente il composto di Angeli; e non era finora conosciuto.

Non ho voluto però investigare in nessun modo il comportamento chimico del composto di Puxeddu, ritenendo che questo campo sia da lasciare pienamente allo scopritore. La Memoria recentissima di Puxeddu giunse proprio mentre cercavo di chiarire per via fisica e chimica la costituzione di qualche polimero di composti aromatici a legame etilenico, fra cui il diisosafrolo di Angeli.

Comportamento spettrochimico dei due polimeri. — Ho studiato sommariamente lo spettro d'assorbimento, nell'ultravioletto estremo, dei due dimeri, servendomi, a questo scopo, di una soluzione in acetone dei due composti, e precisamente N 34, che rappresenta il limite di solubilità del composto p. f. 145° in detto solvente (0,94 %). Il polimero fondente più basso è molto più solubile, e se ne è studiata anche una soluzione N/10.

Per riferimento si è usato l'arco del ferro prodotto da un carbone positivo imbevuto di cloruro ferrico e da un blocchetto di ferro cilindrico per polo negativo. Le soluzioni, racchiuse nel tubo a spessore variabile di Baly e Desch (1) con finestre di quarzo, sono state poste davanti alla fenditura di un grande spettrografo di quarzo (2). Fu fotografato, su lastra etichetta verde Cappelli, l'assorbimento corrispondente a 60-40-20-10 mm. di strato. Per confronto fu anche fotografato sulla medesima lastra l'assorbimento di 60 mm. di strato di acetone puro.

A parte le bande comuni all'acetone e alle soluzioni acetoniche dei due dimeri, l'esame delle fotografie rivelò la presenza d'una banda d'assorbimento persistentissima ed *identica* per i due polimeri dell'isosafrolo. La banda si trova nella regione ultravioletta ed incomincia prima di quella dell'acetone, cioè sui 340 $\mu\mu$.

In tutti i casi consimili, l'identità dello spettro d'assorbimento di due composti è indice sicuro della identica struttura molecolare dei composti medesimi; quindi vi sarebbe da concludere per il *polimorfismo* tra le forme p. f. 95° e p. f. 145°.

Ossidazione del composto p. f. 145°. — Intorno alla costituzione del diisosafrolo si sa ben poco: fin da principio, dopo le ricerche di Tiemann sul diisoeugenolo (3) e quelle, più recenti, di Francesconi e Puxeddu (4), si è am-

(1) Trans. Chem. Soc., *85*, pag. 1039 (1904). Baly, Spectroscopy, London, 1905, pag. 414.

(2) Proprietà dell'ing. A. Alinari, direttore dello Stabilimento fotomeccanico e fotochimico di Firenze, al quale porgo i più vivi ringraziamenti.

(3) Ber. *24*, 2874 (1892).

(4) Gazz. Chim. Ital., *39*, I, 131, 202 (1909). Rend. Acc. Lincei (5) *21*, I, 42 (1912).

messa per questo composto una formola contenente un aggruppamento tetrametilenico:

$$(CH_2) . O_2 . C_6H_5—CH—CH—CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad | \quad\quad |$$
$$\qquad\qquad CH_3—CH—CH—C_6H_3 . O_2 . (CH_2),$$

formula, questa, perfettamente simile a quella che il Liebermann attribuì al dimero dell'acido cinnamico, isolato dalle foglie della coca, cioè l'acido trussilico (1):

$$C_6H_5—CH—CH—COOH$$
$$\qquad\qquad\quad | \quad\quad |$$
$$HO . OC—CH—CH—C_6H_5 .$$

In questi composti, nessuno ha però finora dimostrato *direttamente* la presenza di un nucleo tetrametilenico. S'invoca dai più, per convalidare quest'ipotesi, l'estrema stabilità dei composti e la loro saturazione (2).

Ora, per quanto riguarda la stabilità di questi polimeri di composti aromatici contenenti un doppio legame etilenico, si hanno dati contradittorii: se il diisosafrolo resiste alla temperatura di 375°, e si può liberamente distillare, l'acido trussilico dà di nuovo acido cinnamico e una piccola quantità di distirolo (3).

Anche la dimostrazione sicura della assenza di doppî legami in questi polimeri manca tuttora. Il diisosafrolo e l'acido trussilico sono stabili al permanganato nel senso della reazione di A. v. Baeyer: ma anche l'acido dimetilmaleico lo è da una parte, e invece il diisoeugenolo dall'altra decolora istantaneamente la soluzione di permanganato potassico (4).

L'azione del bromo sul diisosafrolo non conduce a nessun risultato per quanto riguarda la costituzione di questo composto: il che succede del resto per molti altri composti, come, p. es., la santonina il cui comportamento col bromo non giustifica la presenza indiscutibile del doppio legame che ammettiamo nella formola di struttura di questa sostanza (5).

Invece l'ossidazione lenta del diisosafrolo, che è alquanto disagevole, conduce a derivati di questo che sembrano senz'altro poter facilmente provenire da un composto di formola

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3—C—CH_2—CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$H_3C—H_2C—C—C_6H_3 . O_2 . CH_2$$

(1) Liebermann, Ber., *22*, 124 (1889).
(2) Id., ibid., *23*, 2517 (1890). Hormans, Steltzner, Sukow, ibid., *24*. 2589 (1891).
(3) Liebermann, Ber., *22*, 124 (1889).
(4) Francesconi e Puxeddu, loc. cit.
(5) Wedekind, Ber. *38*, 429 (1905).

la quale, come si vede, contiene un doppio legame che collega le due catene laterali di due molecole di isosafrolo.

Il permanganato in soluzione diluita, infatti, agisce sul diisosafrolo per dare, in esigua quantità, un composto oleoso di formola $C_{10}H_{10}O_3$, molto probabilmente identico al chetone di Balbiano e Paolini (1), e, quindi, di questa struttura:

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CH_3;$$

nonchè si ottiene, come prodotto principale, acido piperonilico ed acido acetico

$$CH_2 . O_2 . C_6H_3 . COOH \qquad HO . OC . CH_3 .$$

Francesconi e Puxeddu, invece, per azione di una soluzione calda e concentrata di permanganato sul diisoeugenolo, non ottennero che acido ossalico (2); e Liebermann (3), nelle stesse condizioni, ottenne benzile dall'acido trussilico. Non mi è stato invece possibile di riscontrare mai, nelle ossidazioni violente del diisosafrolo, traccia alcuna di piperile, la cui ossima è caratteristica (4).

Con il miscuglio cromico (anidride cromica ed acido solforico), il diisosafrolo dà acido acetico ed acido piperonilico: lo stesso avviene ossidandolo con acido nitrico concentrato e bollente, da cui in parte ricristallizza inalterato, in parte trasformato in derivati con il gruppo nitrico introdotto nel nucleo benzenico. Quest'ultimo comportamento è simile a quello del dimero dell'acido cinnamico (5).

Ossidazione del diisosafrolo con permanganato potassico in soluzione diluita. — Gr. 2 di diisosafrolo si sciolgono in 100 cc. di acetone; e a questa soluzione si aggiungono gr. 22 di permanganato potassico (6), parimenti in 600 cc. di acetone. Il tutto si decolora in capo a un centinaio d'ore a temperatura ordinaria; in dieci ore circa, alla temperatura del bagno-maria. Si separa per filtrazione il biossido di manganese formatosi, e il liquido si distilla a piccolo volume. Ricristallizza in generale la metà del diisosafrolo adoperato. Separato questo, si allunga con acqua e precipita allora un olio, in piccola quantità, che si estrae con etere e si purifica sciogliendolo di nuovo in etere e bollendo la soluzione con carbone animale. Stante il piccolissimo rendimento in quest'olio per ogni operazione, fu possibile solo di eseguire una analisi:

gr. 0,1576 di sostanza dettero gr. 0,3680 di CO_2 e gr. 0,0808 di H_2O.

Per $C_{10}H_{10}O_3$ si calcola 67,4 % C 5,6 % H
trovato 66,8 » 5,7 » .

(1) Ber., *36*, 3580 (1903).
(2) Loc. cit.
(3) Ber., *22*, 2240 (1889).
(4) Biltz e Wienands, Ann., *308*, 13.
(5) Hormans, Steltzner e Sukow, loc. cit.
(6) Quantità calcolata: 16 atomigramma.

Eliminato quest'olio, il liquido si acidifica fortemente con acido solforico e si estrae di nuovo con etere. Si separa così una notevole quantità di acido piperonilico, talvolta impuro per un po' di acido chetopiperonilico. Si separano i due agevolmente col metodo di Ciamician e Silber (1), e se ne può determinare il punto di fusione combinato cogli acidi puri preparati mediante l'ossidazione dell'isosafrolo o del piperonale. Non si nota nessuna depressione.

La formola ammessa in questa Nota per il diisosafrolo, se confermata, porterà probabilmente anche ad ammetterne una simile per l'acido trussilico e, in generale per tutti i dimeri dei composti aromatici contenenti un doppio legame etilenico.

Ringrazio infine la sig.na dott. C. Rossi che mi ha gentilmente aiutato in questo lavoro.

Patologia vegetale. — *Sulle condizioni anatomo-fisiologiche dei rametti dei castagni affètti dalla malattia dell'inchiostro.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

In alcune Note precedenti (2) ho già espresso l'opinione che il *Coryneum modonium* Griff. et Maubl. (= *C. perniciosum* Briosi et Farneti) debba esser riguardato, insieme con altri microrganismi, come uno degli agenti del rapido disseccamento dei rami dei castagni che sono colpiti da quel particolare marciume delle radici e del colletto che è noto col nome di *malattia dell'inchiostro.*

Il notevole sviluppo presentato dal *Coryneum* in questi casi non può certamente, da solo, autorizzarci a considerare questo fungo come la causa della malattia. Contro una simile supposizione stanno alcuni fatti, fra i quali sono da notare la precedenza del marciume delle radici sull'infezione dei rami da parte del *Coryneum*, l'assenza di questo fungo dalle radici all'inizio della malattia, la mancanza di un qualsiasi rapporto fra la estesa diffusione di questa specie nei castagneti e la relativamente ristretta limitazione del *mal dell'inchiostro.*

È infatti possibile trovare singoli rametti attaccati dal *Coryneum modonium* nei castagneti i più sani, dove mai è stata osservata simile malattia (3), e d'altra parte sono noti i danni che a questo fungo sono stati

(1) Gazz. Chim. Ital., *20*, 570 (1890).

(2) Cfr. questi Rendiconti, vol. XXI, 1912, pp. 775, 863, vol. XXII, 1913, pag. 464.

(3) Ho raccolto più volte il *Coryneum modonium* nei castagneti dell'Avellinese, su piante sanissime. Lo sviluppo del fungo era limitato alla porzione terminale di rametti danneggiati da cause accidentali. Nei castagneti dell'Avellinese è assolutamente sconosciuta la *malattia dell'inchiostro.*

attribuiti in alcuni cedui di castagno senza che anche in simili casi sia stata constatata la *malattia dell'inchiostro* (1). È infine da notare che il *Coryneum modonium* si sviluppa rapidamente anche sui castagni che sono colpiti dal comune marciume radicale prodotto dall'*Armillaria mellea*. Questa subordinazione dell'attacco di questo fungo a condizioni patologiche preesistenti della pianta ospite è ben dimostrata dallo sviluppo del *Coryneum* su quei rami il durame dei quali ha subìto in precedenza un'alterazione per opera di altri microrganismi in seguito a tagli di potatura male eseguiti o alla rottura di grossi rami (2). Così la limitazione dell'infezione di questo fungo è sempre in dipendenza del grado di gravità che alterazioni precedenti presentano nei singoli rami o in tutta la pianta.

È forse quindi più esatto spiegare le oscillazioni che sono constatabili nello sviluppo del *Coryneum*, ammettendone la subordinazione a condizioni patologiche predisponenti, piuttosto che supporre l'esistenza di una forma parassitaria e di una saprofitica della stessa specie di fungo (3).

Sino dall'anno scorso mi sono proposto di eseguire una serie di ricerche metodiche per stabilire nettamente quali sieno le condizioni fisiologiche dei rami di quei castagni che sono colpiti dal marciume nero delle radici e che con tanta facilità sono attaccati dal *Coryneum modonium*. Nella presente Nota sono riferiti alcuni resultati di indagini eseguite su rametti di 3-9 anni di castagni affetti da marciume nero (*mal dell'inchiostro*) e di piante sane. I rametti vennero raccolti alla fine di novembre quando già il periodo di riposo invernale erasi iniziato.

(1) Cfr. Comptes rendus Ac. Sc. Paris, 1910; Bull. Soc. Myc. Fr., 1910.

(2) In altra Nota ho già accennato al fatto, da me frequentemente trovato, che il micelio dell'*Endothia radicalis*, sviluppandosi in senso acropeto nel legno dei rami offesi da ferite, costituisce non solo un indice delle precedenti condizioni patologiche dei rami stessi, ma contribuisce a determinare nei tessuti corticali la ricettività per il *Coryneum*.

(3) Mangin (*Annales du Serv. des épiphyties*. tav. I, 1913, pag. 80) sembra disposto ad ammettere l'esistenza di queste due forme per spiegare l'identità morfologica del fungo dei castagni colpiti dal *mal dell'inchiostro* con gli esemplari raccolti in altri tempi e in castagneti sani, come anche la maggiore diffusione che i danni attribuiti al parassitismo di questo fungo presenterebbero attualmente. Rispetto a questa ipotesi, è da osservare che se il *Coryneum* non venne osservato dagli studiosi precedenti ciò è dovuto principalmente al fatto che la loro attenzione era diretta quasi esclusivamente alle radici; e Gibelli del resto descrive le zone longitudinali livide e depresse prodotte dal *Coryneum* sui rami, pur non avendo veduto il fungo. Nelle sue ricerche Mangin omette qualsiasi accenno allo stato delle radici nelle piante da lui osservate e che presentano l'attacco del *Coryneum*, resta quindi sempre aperta la questione se il grado di parassitismo di questo fungo sia da solo sufficiente a provocare la morte dei rami e del tronco in piante sane e vegetanti normalmente, oppure rappresenti una semplice aggravante degli effetti di precedenti cause patogene.

L'età delle piante, la natura del terreno su cui crescevano, la varietà, erano le stesse: quindi i resultati ottenuti sono completamente comparabili fra loro (1).

La differenza più saliente, apprezzabile a occhio nudo, fra rametti di piante sane e rametti di piante ammalate, è costituita dal lento accrescimento di questi ultimi.

L'accorciamento degl'internodii, il minimo spessore degli anelli legnosi annuali ne sono una prova ben convincente.

Lo spessore delle zone legnose che nei rametti sani raggiunge, nei primi anni di sviluppo, 1,5-2,2 mm., in quelli ammalati misura appena 0,3-0,8 mm. Così avviene che rametti di 9 anni di piante ammalate sono più sottili di quelli di 5 anni di piante sane.

Questo fatto è di per se stesso sufficiente a dimostrare:

1°) che a Soriano nel Cimino, dove la malattia, nella sua ultima fase, è stata constatata solo da 5 anni, si è iniziata molto tempo prima, giacchè i castagni che oggi si presentano al principio dell'ultimo stadio (attacco del *Coryneum*) sono ammalati per lo meno da nove anni;

2°) lo stentato accrescimento dei rametti, che è una conseguenza del marciume delle radici, costituisce una prova della lentezza con cui procede un simile processo d'alterazione dell'apparato assorbente.

Altre differenze notevoli fra rametti sani e ammalati riguardano il numero delle lenticelle, assai maggiore in questi ultimi, nei quali lo spessore del parenchima corticale supera notevolmente quello dello stesso tessuto dei rametti sani. Le fibre liberiane sono molto più numerose in questi che non in quelli, cosicchè nei rametti di piante ammalate la corteccia è costituita prevalentemente da elementi parenchimatici, nei quali mancano quasi del tutto i cristalli di ossalato di calcio, che sono invece molto numerosi nei rametti sani. Questo fatto è in rapporto con un altro fenomeno che si verifica più o meno accentuato nei rametti ammalati. Si tratta di una graduale distruzione della clorofilla nelle cellule degli strati periferici del parenchima corticale. I cloroplasti presentano una grande deficienza di pigmento verde, e contengono della xantofilla (probabilmente β-xantofilla) e carotina. Molti cloroplasti presentano anche un processo di disorganizzazione.

Questi fatti si osservano bene in quei rametti di quelle piante che presentano un ingiallimento delle foglie sin dall'agosto. La diminuzione dell'attività vitale dei tessuti è anche dimostrata dalla più rapida perdita di peso, per traspirazione ed evaporazione dell'acqua, che i rametti delle piante ammalate presentano in confronto a quelli sani.

(1) Il materiale venne raccolto nei castagneti di Soriano nel Cimino.

Da numerose prove eseguite su rametti tagliati, con la superficie del taglio lutata con paraffina, resulta che tale perdita in peso è eguale al 9,3 per cento del peso fresco, in 10 giorni, nei rametti ammalati, ed è eguale al 7,4 % nei rametti sani nello stesso periodo di tempo.

Il colore che la corteccia e il legno dei rametti ammalati presentano sul taglio fresco non è bianco-verdastro come quello dei rametti sani, ma è un colore che tende al giallo-fuligineo. Tutte queste differenze fra rametti sani ed ammalati trovano una corrispondenza e, in parte, una spiegazione nel resultato dell'analisi micro- e macrochimica. Le reazioni delle sostanze tanniche, eseguite col cloruro o col solfato di ferro, col bicromato potassico ed altri reagenti dei tannini, dimostrano che non esiste nessuna notevole differenza quantitativa nelle cellule a tannino della corteccia e dei raggi midollari. Nel reattivo di Braemer (wolframato sodico gr. 1 + acetato sodico gr. 2 + acqua gr. 10), che in soluzione acida o ammoniacale precipita in bruno l'acido gallico e in giallo l'acido quercitannico (1), le sezioni trasverse della corteccia dei rametti ammalati si coloriscono più o meno fortemente in color terra di Siena, mentre quelle dei rametti sani presentano un colore giallo-verdastro. Ciò indica una prevalenza di acido gallico nella corteccia dei rametti ammalati.

Questa differenza di comportamento di fronte al reattivo del Braemer diventa tanto più marcata, quanto più il rametto, staccato dalla pianta, è lasciato seccare lentamente all'aria. Questa differenza fra rami sani e ammalati è anche meglio constatabile col reattivo di Young (soluzione acquosa di cianuro di potassio). La corteccia dei rametti ammalati, disseccati all'aria, prende una colorazione intensa rosso-ocracea (acido gallico), mentre nei rametti sani, egualmente disseccati, non si ha colorazione apprezzabile. Eguali resultati si ottengono usando il reattivo di Dudley (picrato di ammonio in soluzione ammoniacale). Una differenza qualitativa delle sostanze tanniche è pure rivelata dal nitrato di argento (1:20), quando le sezioni di corteccia sono trattate secondo il metodo di Schimper per la ricerca del cloro. Mentre la corteccia dei rametti sani prende una colorazione verdastra molto chiara, in quelli ammalati si ha una colorazione rosso-mattone (acido ellagico) (2). Le reazioni per svelare differenze qualitative e quantitative relativamente ad altri composti della serie aromatica hanno dato resultati negativi. La localizzazione e la quantità dell'amido non presentano differenze molti forti; però, nelle cellule dove la clorofilla è distrutta, l'amido manca o è in scarsa

(1) Sulla natura chimica del tannino del castagno, cfr. Trimble in *Chem. Centr.*, 1892, Bd. I, pag. 54.

(2) Piccole quantità di questa sostanza tannica sono pure poste in evidenza con le altre reazioni già indicate dal Gibelli, *Nuovi studi sulla malattia del Castagno*, Bologna, anno 1883.

quantità. Quest'ultimo fatto starebbe a dimostrare che l'alterazione del pigmento verde è avvenuta sul finire dell'estate o all'inizio dell'autunno.

Il cloruro di zinco iodato colorisce in violetto le pareti del parenchima corticale nei rametti sani, in marrone violaceo nei rametti ammalati. Di fronte agli acidi diluiti non si ottiene una differenza molto apprezzabile nel leggiero rigonfiamento delle membrane cellulari, cosicchè non si può dire che nei rametti ammalati i componenti della parete sieno più facilmente idrolizzabili. La diversa colorazione ottenuta col cloruro di zinco iodato dimostra però che una leggiera differenza nella composizione chimica esiste. Il rosso di rutenio a questo riguardo non offre alcun dato differenziale e così pure le reazioni per i pentosi.

I resultati dell'anilisi macrochimica vengono in parte ad integrare quelli ora riferiti. Una delle differenze più importanti è quella che si riferisce alla percentuale delle ceneri.

Mentre nei rametti sani il contenuto in ceneri, per cento grammi di sostanza secca (a 100-107° C.), è eguale a gr. 3,95-5,17, in quelli ammalati raggiunge solo i gr. 3,05-3,62.

Le ceneri solubili sono = 1,43 % nei primi e 0,91 % nei secondi. L'anidride solforica è contenuta nei rametti sani in quantità quasi doppia di quella dei rametti malati, il potassio offre pure un'analoga differenza, la anidride fosforica, il cloro, il calcio, il ferro presentano differenze minori. La quantità di magnesia è molto superiore nella corteccia dei rametti ammalati. Diminuendo in questi la calce, il valore del rapporto fra questi due elementi delle ceneri differisce notevolmente dal normale. L'acidità totale nei rametti sani e ammalati, riferita all'acido ossalico per cento gradi di sostanza secca, è eguale rispettivamente a 1,7 e 2,5. Gli zuccheri riduttori, i pentosani, le sostanze grasse, le sostanze proteiche, non presentano differenze notevoli fra rametti delle piante ammalate e rametti di quelle sane. Solo la cellulosa è contenuta in quantità assai maggiore nei primi che non nei secondi.

Le sostanze tanniche, (assorbibili dalla polvere di pelle) non presentano che un leggiero aumento nei rametti ammalati (1).

I suesposti resultati ci permettono di definire con maggiore esattezza lo speciale stato patologico in cui si trovano i rametti delle piante già gravemente danneggiate dal marciume delle radici. Soprattutto la minore ricchezza di alcuni elementi minerali (come la calce, lo solfo, il potassio), e la maggior quantità di magnesia, dimostrano a sufficienza che un tale stato patologico consiste principalmente nell'effetto indiretto di disturbi nell'attività assorbente dell'apparato radicale; è la nutrizione minerale quella che subisce la perturbazione iniziale, e la più grave.

(1) Questi ultimi risultati si riferiscono ad analisi eseguite nella R. Stazione di chimica agraria di Roma su corteccia di rametti di 1-5 anni.

La distruzione della clorofilla, la disorganizzazione dei cloroplasti nel parenchima corticale, devono essere considerate come una conseguenza inevitabile dell'alterato ricambio e della diminuita attività vitale del protoplasto, in stretto rapporto all'elevata acidità, alla scomparsa o alla mancata formazione di ossalato di calcio, alla produzione esagerata di acido gallico, che sono pure conseguenze indirette dell'alterata funzionalità delle radici. Che una simile perturbazione nella nutrizione minerale non sia da attribuirsi a gravi alterazioni delle foglie o della porzione terminale dei rametti, o dei grossi rami per cause locali, è ben dimostrato dal fatto che il fenomeno s'inizia all'estremità di rametti che portano foglie assolutamente normali. Quando in queste si presenta la clorosi, nel tessuto corticale dei rametti stessi, già da tempo è incominciato l'ingrossamento della corteccia, la esigua formazione di fibre liberiane, e nel poco spessore degli anelli legnosi è evidente la prova della rallentata attività del cambio.

D'altra parte è possibile di constatare che un simile fenomeno va diffondendosi dall'apice dei rametti verso la loro base. Nei grossi rami e nel tronco lo spessore dei cerchi legnosi ha incominciato a diminuire anche prima della formazione dei rametti che presentano in seguito i caratteri patologici suddetti.

L'analisi chimica e fisica del terreno [1] dimostra che non sono affatto attribuibili alle proprietà di questo le anormalità che si riscontrano nella nutrizione minerale delle piante ammalate. È piuttosto da domandarci se si tratti di disturbi delle radichette assorbenti, considerabili come un fenomeno patologico primario, direttamente subordinato alla causa iniziale della malattia, o come un fenomeno secondario, susseguente a un'alterazione delle grosse radici e del colletto. In quest'ultimo caso la diretta azione dei prodotti del marciume sui tessuti conduttori delle grosse radici e della base del tronco avrebbe la maggiore importanza nel modificare profondamente la nutrizione minerale. Nelle mie Note precedenti ho già riferito alcuni fatti che inducono a ritenere molto verosimile quest'ultima eventualità [2].

È forse non priva d'interesse la constatazione dell'abbondante formazione di acido gallico nella corteccia e nel legno dei rametti delle piante ammalate. Esperienze eseguite *in vitro* tendono ad escludere che si tratti del prodotto di una scissione dell'acido tannico per azione enzimatica.

Alla presenza di acido gallico è strettamente collegata la formazione di acido ellagico, già riscontrata dal Gibelli nel tronco e nelle radici dei castagni colpiti dal *mal dell'inchiostro*. Evidentemente l'alterazione da me studiata nella composizione chimica dei rametti rappresenta uno stadio pre-

[1] I resultati di queste analisi saranno pubblicati in un altro lavoro.

[2] Nelle ultime mie ricerche in proposito ho constatato che le grosse radici sono fortemente attaccate da un micelio riferibile a una poliporacea, differente da quelle specie che comunemente si trovano nelle vecchie radici di castagno.

cedente a quello in cui, per ossidazione dell'acico gallico, si origina l'acido ellagico.

Così dunque alcune di quelle modificazioni chimiche, che caratterizzano lo stato patologico delle radici e della base del tronco dei castagni ammalati, si ritrovano anche all'estremità dei rami.

Dai fatti ora sommariamente esposti resulta ben evidente che le condizioni fisiologiche dei rametti dei castagni affètti dalla *malattia dell'inchiostro* non sono quelle normali. La depressione dell'attività di accrescimento, l'alterato ricambio dei tessuti corticali spiegano come la parte aerea di queste piante possa venir facilmente attaccata da deboli parassiti anche molto tempo prima che simili condizioni patologiche abbiano raggiunto quella gravità su cui ho ora riferito.

Fisiologia. — *Ricerche sulla secrezione spermatica. La raccolta dello sperma nel cane* (1). Nota I del dott. G. Amantea (assistente), presentata dal Socio L. Luciani.

La secrezione spermatica, intesa in senso ampio [cioè non solo come formazione e separazione di organismi elementari (spermatozoi) da parte delle glandole sessuali maschili, ma anche come elaborazione e separazione, da parte di altre glandole accessorie, di speciali prodotti, che accompagnano gli spermatozoi all'esterno, e sono intimamente connessi colla biologia di essi] da nessuno finora è stata assunta quale argomento di ricerche fisiologiche sistematiche. Ciò senza dubbio desta meraviglia quando si pensi che si tratta di funzione direttamente connessa colla fisiologia dell'organismo complessivo e col mantenimento della spece. Le osservazioni fisiologiche esistenti in proposito, relativamente scarse e frammentarie, poco o nulla ci possono dire di preciso e di positivo sul modo come decorre in condizioni normali e patologiche la secrezione spermatica, sui fattori capaci di influenzarla, sugli effetti dell'eliminazione eccessiva o della ritenzione dello sperma, sui rapporti della secrezione spermatica colle altre secrezioni, colle funzioni nervose, ecc. D'altra parte le ricerche istologiche, sebbene più numerose, non bastano da sole a risolvere gli svariati problemi che si connettono col funzionamento dei testicoli e delle glandole accessorie dell'apparato genitale maschile.

In alcune mie indagini sulla zona riflessogena degli atti sessuali nel pene del cane (2), ho osservato che in questo animale è possibile destare

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia della R. Università di Roma, diretto dal prof. L. Luciani.

(2) Arch. f. die ges. Physiol., Bd. 154; Arch. di farmac. sper. e sc. affini, volume XVI, 1913.

facilmente, mercè stimolazione adeguata di una speciale e circoscritta regione peniena, tanto l'erezione quanto l'ejaculazione, accompagnate da attivi e spontanei movimenti di coito; e che si può ripetere la prova anche più volte in uno stesso giorno. Così mi sorse l'idea di utilizzare siffatta disposizione del cane. Qualcuno già prima di me (Poïarkow [1]) per es., recentemente) è ricorso a stimolazioni meccaniche del pene del cane per ottenere l'ejaculazione e raccogliere lo sperma, con vario scopo; ma, da quello che mi risulta, non si è mai cercato in tali casi di avvicinarsi alle condizioni del coito normale; e questo appunto ho voluto fare io.

Fondandomi essenzialmente sulle principali conoscenze anatomiche e funzionali, che stanno a base del modo singolare con cui si svolgono nel cane i rapporti sessuali, ho fatto costruire uno speciale apparecchio, una spece di *vagina artificiale*, che permette lo svolgimento di un coito, che potremmo chiamare *fittizio*, e la raccolta dello sperma in condizioni assai vicine a quelle del coito normale, negli animali opportunamente scelti ed educati.

L'apparato genitale maschile del cane presenta, dal punto di vista morfologico [2]), alcuni caratteri speciali, tra cui mi sembrano nel nostro caso degni di speciale attenzione tre soprattutto: uno, per così dire, negativo, cioè l'assenza di vescichette seminali; e due positivi, cioè la presenza dell'*osso del pene*, e quella del *bulbo del pene*. Probabilmente appunto colla mancanza di vescichette seminali è da mettere in rapporto il fatto, che nel cane il processo di ejaculazione dura molto a lungo, cioè tutto intero il periodo dell'accoppiamento, il quale a sua volta è prolungato dal rigonfiarsi del tessuto cavernoso del bulbo durante l'erezione, per cui, dopo l'introduzione del pene in vagina, questo non può esserne ritirato prima che l'erezione sia cessata. È però necessario che l'organo penetri prima dell'ingrossamento del bulbo; e ciò è reso possibile da un fatto anatomico (la presenza dell'osso del pene) e da un fatto fisiologico, che io stesso ho avuto occasione di rilevare altrove, cioè dall'azione inibitrice esercitata sull'erezione da quasi tutti gli stimoli portati sulla regione prebulbare e capaci di destare dolore: alla regione bulbare (zona riflessogena degli atti sessuali) è anteposta una regione (prebulbare), che, per azione di stimoli dolorifici, inibisce l'erezione e anche la ejaculazione. Perciò, se, durante i primi tentativi di coito che precedono l'accoppiamento, la regione prebulbare viene a contatto, come è facile e quasi costante, colla cute della regione perineale della femmina o con la cute di altre regioni vicine, ciò basta a determinare l'afflosciamento del pene se trovavasi eretto. Inoltre l'erezione nel cane progredisce dall'estremità distale del pene verso la prossimale, e cessa in senso inverso: la regione bulbare è l'ultima a inturgidirsi, la prima ad afflosciarsi. Sulla base di tutti questi

(1) Compt. rend. de la Soc. de biol., tome 74, p. 141, 1912.

(2) H. Ellenberger und H. Baum, *Anatomie des Hundes*, Berlin, 1891.

fatti anatomici e fisiologici, in parte già noti, e di cui si può rilevare agevolmente la connessione reciproca si può rendersi conto di tutto il decorso caratteristico del coito nel cane.

Volendo raccogliere in modo esatto tutta la quantità di sperma emessa durante l'ejaculazione bisognava appunto tener presenti le accennate condizioni fondamentali, in cui questo atto normalmente si svolge. A ciò mi sembra di esser potuto arrivare col metodo seguente.

L'apparecchio fatto costruire (*vagina artificiale*), è, in fondo, semplicissimo (ved. fig. 1). Consiste in una grossa pera di gomma elastica, lunga 14-15 centimetri e provvista a una estremità — e precisamente a 3 cm. di distanza dallo strozzamento piuttosto brusco, dove il suo maggiore asse trasversale si riduce a soli cm. 3 — di una apertura di cm. 2,5 di diametro. Attraverso tale apertura passa un sacchetto, pure di gomma elastica (sacchetto esterno o di sicurezza, a pareti piuttosto robuste, e i cui margini, rovesciati sull'orlo della pera, vi sono fissati e stretti da un anello metallico sovrapposto. Essendo il sacchetto molto largo (7-8 cm. di diametro) relativamente al collo della pera per cui deve passare, ne risulta la formazione di pieghe, che sono utilissime a mitigare la rigidità delle pareti del collo stesso. Una speciale montatura metallica permette di sospendere l'apparecchio, senza che si possa rovesciare, all'estremità di un bastoncello di ferro, lungo 20 cm. e ripiegato all'estremo opposto in maniera da formare un angolo di poco inferiore al retto; esso si può così agganciare a uno degli anelli che, a differente altezza, porta fissati una pesantissima cassetta all'uopo costruita (ved. fig. 2). La varia altezza dal suolo, alla quale gli anelli in numero di tre sono fissati, è stata calcolata in rapporto alla varia taglia (piccola, media o grande) del cane su cui si voglia sperimentare. Inoltre si è costruita la cassetta molto pesante, allo scopo di impedire che essa potesse rovesciarsi, per la trazione esercitata, come vedremo, dal cane sull'apparecchio. Il sistema di sospensione di questo ultimo e la maniera di connessione cogli anelli della cassetta di sostegno, sono tali da permettere facili spostamenti in alto e in basso; è assolutamente impossibile che la pera si inclini tanto, da aversi perdite del liquido spermatico che vi si raccoglie.

Per la raccolta dello sperma, conviene anzitutto riempire di acqua, riscaldata a 38°-40° C., lo spazio compreso tra le pareti della pera e quelle del manicotto, e introdurre nell'interno di questo un altro sacchetto a pareti sottili (sacchetto interno collettore), rovesciandone l'estremità aperta sull'anello metallico, che fissa il sacchetto esterno al collo dell'apparecchio. Il sacchetto esterno è destinato ad attutire colle sue pieghe la rigidità delle pareti del collo, e a rappresentare anche un mezzo di sicurezza, nel caso che possa rompersi quello interno, destinato esclusivamente ad accogliere il liquido spermatico. Si lubrifica con un po' di vasellina, ovvero, qualora per ragioni sperimentali dovesse essere conveniente evitare la mesco-

lanza di tale sostanza, si umetta con un po' di acqua distillata tiepida il sacchetto interno presso l'apertura; quindi, tenendo l'apparecchio nella mano destra, si passa questa fra gli arti anteriori del cane, di cui si vuol raccogliere lo sperma, e, aiutandosi colla sinistra, si fa in modo che nell'apparecchio penetri il pene dell'animale, evitando nel modo migliore possibile di provocare dolore. Alla penetrazione della sola regione prebulbare il cane, soprattutto se l'acqua nella pera è poco o troppo calda, ovvero se l'attrito è alquanto forte, tende a ritirare l'organo: ma se si fa penetrare anche il bulbo del pene, e si compiono coll'apparecchio movimenti

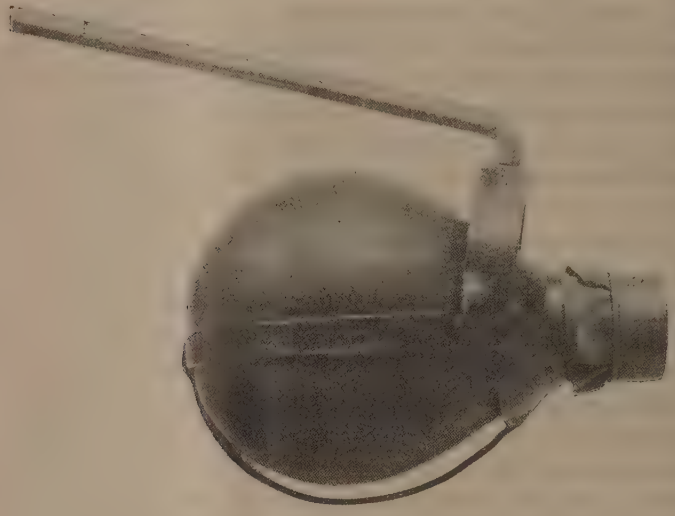


Fig. 1.

di va e vieni, si vede subito il cane iniziare movimenti attivi e spontanei di coito, mentre stringe forte fra i suoi arti anteriori, in un vero e proprio amplesso, l'avambraccio o il braccio dello sperimentatore. Cessato l'orgasmo, l'animale, sempre spontaneamente, fa l'atto di scavalcare; questo è anche nelle condizioni di coito fittizio, come nel coito normale del cane, il segno della fine di una prima fase, cui tiene dietro una seconda, nella quale l'atto decorre *a posteriori*. Essendosi intanto completata l'erezione, ed essendosi il bulbo del pene inturgidito al di là dello strozzamento dell'apparecchio, il pene non può più essere ritirato. Basta ora congiungere l'apparecchio con uno degli anelli della cassetta di sostegno, e aspettare che l'animale da sè si distacchi al terminare dell'erezione. Il cane esercita sull'apparecchio, durante il secondo periodo del coito fittizio, una trazione evidente, così come fa nell'accoppiamento colla cagna, quasi allo scopo di aumentare l'attrito

fra la superfice della zona riflessogena e le pareti della vagina artificiale, rispettivamente della vagina della cagna. Ma su tale fatto, come su tutto il decorso dell'accoppiamento nel cane, mi propongo di ritornare più diffusamente in seguito e altrove.

Nella fig. 2 si può vedere uno dei cani su cui finora ho potuto sperimentare, appunto durante la raccolta dello sperma.

Lo sperma che col mio metodo si può raccogliere, come è facile immaginare, si riesce a misurare colla massima esattezza, e si può utilizzare per svariate indagini.

Fig. 2.

I cani che meglio si prestano per un tal genere di esperimenti sono senza dubbio quelli di piccola e media taglia, in piena maturità sessuale; i cani di grossa taglia possono anche adoperarsi, ma fra di essi se ne trova un maggior numero di troppo frigidi e di restî. Tuttavia faccio notare che quello rappresentato nella fig. 2 era appunto un cane di grossa taglia, il quale ha corrisposto anche molto bene allo scopo. Prima di iniziare le esperienze, conviene rendersi amico il cane che si vuole adoperare, somministrandogli personalmente l'alimento, accarezzandolo spesso, ecc.; se anche una volta sola la raccolta dello sperma riesce bene, si può essere sicuri che le raccolte successive saranno molto più agevoli o addirittura facilissime.

Sperimentando col metodo descritto, non si può negare che si resta molto vicini alle condizioni normali; è tuttavia necessario ricordare che il coito fittizio non è perfettamente la stessa cosa che il coito normale. Manca infatti, per es., nel primo la sorgente di eccitamenti, che al cane provengono, per la via dell'olfatto, dai genitali della cagna in fregola; ma è anche

vero che a ciò può, in parte almeno, supplire l'eccitamento, talvolta superiore anche a quello che si potrebbe immaginare, che nel cane educato al genere di ricerche, che il mio metodo permette, desta la vista dello sperimentatore. Se, come criterio di confronto, si vuole assumere la durata della ejaculazione, in base a quanto mi risulta da esperienze comparative all'uopo istituite, accoppiando con una cagna in fregola cani di cui mi era già nota la durata del coito fittizio, io posso affermare di non avere osservato differenze sostanziali. Anche introducendo nella vagina di una cagna in fregola un sacchetto di gomma elastica a pareti sottili, e accoppiandola poi col maschio, quando la prova è riuscita, cioè quando il pene del cane è penetrato nel sacchetto e in questo è avvenuta l'ejaculazione, confrontando la quantità di sperma e il numero degli spermatozoi così ottenuti colla quantità di sperma e il numero degli spermatozoi ottenuti dallo stesso cane in un coito fittizio, differenze sostanziali non ho potuto rilevare.

Servendomi del metodo della vagina artificiale, mi propongo di eseguire una serie di ricerche sistematiche sulla secrezione spermatica, considerata, come già ho detto, da un punto di vista ampio. I risultati ottenuti saranno riferiti in Note successive, senza però seguire un ordine rigoroso prestabilito.

I principali problemi che conto di studiare, e su qualcuno dei quali ho già iniziato ricerche, sono i seguenti:

a) decorso normale della secrezione spermatica;

b) influenze e condizioni capaci di agevolare, o di inibire, o di perturbare la secrezione spermatica;

c) rapporti tra secrezione spermatica e sistema nervoso;

d) rapporti tra secrezione spermatica e altre secrezioni (interne ed esterne);

e) rapporti tra alimentazione e secrezione spermatica;

f) ricambio materiale nelle perdite eccessive e nella ritenzione dello sperma;

g) proprietà dello sperma e biologia degli spermatozoi;

h) la secrezione prostatica per sè e nei suoi rapporti colla funzione dei testicoli, ecc.

In quanto a quest'ultimo argomento, voglio far notare che ho in corso alcuni tentativi di legatura dei deferenti, per raccogliere (sempre col mio apparecchio) il secreto delle glandole accessorie dell'apparato genitale maschile del cane. Siccome poi in quest'animale mancano, oltre le vescichette seminali, anche le glandole del Cowper, si può ritenere che tra le suddette glandole accessorie la prostrata sia quella prevalente dal punto di vista funzionale; lo studio quindi del secreto raccolto a deferenti legati costituirebbe soprattutto lo studio della secrezione prostatica.

Da quanto ho detto risulta, come il cane possa costituire l'*animale di scelta* nelle ricerche sulla secrezione spermatica. Anche la sua erezione, caratteristica e relativamente di lunga durata, può prestarsi a speciali osservazioni. Tuttavia sarà utile tentare, fin dove è possibile, anche su altri animali, ricerche simili a quelle che io mi propongo di eseguire per ora sul cane.

Biologia. — *Ulteriori osservazioni sulle relazioni degli organi e sulla nutrizione con tiroide nell'accrescimento larvale e nella metamorfosi degli Anfibi Anuri.* Nota del dott. G. Cotronei, presentata dal Socio B Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Con votazioni provocate dal Presidente, la Classe approva per la stampa negli Atti accademici, salvo le consuete riserve, le seguenti Memorie, in seguito a parere favorevole delle sottonotate Commissioni esaminatrici:

Ciamician, rel., e Angeli. Sulla Memoria dei dottori Amadori e Viterbi: *Sulla composizione della piromorfite.*

Viola, rel., e Struever. Sulla Memoria del dott. Lincio: *Rocce e minerali del monte Colmine e adiacenze.*

Fano, rel., e Luciani. Sulla Memoria del prof. Galeotti: *Gli effetti dell'alcool sulla fatica in montagna.*

PRESENTAZIONE DI LIBRI.

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle del Corrisp. Berlese e dei Soci stranieri Liapounoff e Noether; a nome poi del Socio Parona, presidente della Commissione per gli studi agrologici della Tripolitania, fa omaggio di due volumi contenenti i lavori eseguiti dalla predetta Commissione. Lo stesso Segretario richiama l'attenzione della Classe su di un fascicolo contenente le triangolazioni ed osservazioni compiute in Spagna per fissare il cammino del vertice del cono ombroso della luna, durante l'eclissi solare del 17 aprile 1912; e sulla Memoria a stampa del prof. Eredia avente per titolo: *Il clima della Somalia italiana meridionale.* Il Segretario predetto fa da ultimo particolare menzione del volume secondo delle *Institutiones calculi integralis* delle opere di Leonardo Eulero (serie 1ª, vol. XII), rilevando

che nel volume suddetto trovansi riprodotte le *Annotazioni* di L. Mascheroni al calcolo integrale di Eulero; e che nella redazione del volume collaborarono i matematici italiani Loria e Vivanti, e alla pubblicazione concorse in una parte delle spese il Governo italiano, dietro proposta della Società italiana per il progresso delle scienze.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna comunica che alla seduta assistono S. E. il Ministro della Marina on. Millo, e il Socio straniero prof. Eriksson. Annuncia inoltre che il comm. Guglielmo Marconi, il quale per la prima volta interviene alle sedute accademiche nella sua qualità di Socio nazionale, farà una importante comunicazione con esperienze (1), assistito dal marchese Solari e dall'ing. Round; esprime per ciò i suoi ringraziamenti al Socio Marconi dandogli il benvenuto.

Il Segretario Millosevich legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Sir David Gill.

Nel mattino del 24 gennaio moriva a Londra, per affezione polmonare, Sir David Gill, emerito direttore dell'Osservatorio astronomico della Città del Capo (Cape of good Hope). Era nato in Iscozia, ad Aberdeen, il 12 giugno 1843.

Sir David Gill è una splendida figura d'astronomo di vocazione, poichè il babbo suo, che era un ricco mercante di Aberdeen, volle che il figlio lo seguisse negli affari, il che David fece con riluttanza, ma trovando in ogni modo conforto al suo spirito negli studî della fisica e della chimica. Clerk Maxwell, all'Università di Aberdeen, influì possentemente a sviluppare nel giovane studioso l'amore per le ricerche fisiche e il senso della precisione negli atti sperimentali, di cui diede così significanti saggi ne' suoi lavori astronomici.

Ventenne si iniziò nell'astronomia pratica, avendo avuto occasione d'avvicinare il direttore dell'Osservatorio di Edinburgo, Piazzi Smyth, figlio dell'ammiraglio Smyth, che, per l'amicizia e la venerazione che portava al nostro astronomo Giuseppe Piazzi, volle che il figlio premettesse al cognome Smyth l'altro di Piazzi.

Il problema di coordinare più pendoli ad Aberdeen con un pendolo normale, e l'altro di costruire un motore che guidasse un equatoriale eretto ad Aberdeen, lo interessarono vivamente, con che presto si misero in luce anche le sue naturali attitudini per la meccanica pratica.

(1) V. pag. 255.

Lord Lindsay (più tardi Earl of Craford) concepì intorno a questo tempo il progetto di creare un Osservatorio a Dun Echt, e vi chiamò David Gill, al quale veniva offerta la direzione. Da questo momento l'uomo d'affari quale il padre volevalo, scompare del tutto davanti all'uomo di scienza, certamente con grave suo sacrificio economico, ma compensato dal sorriso d'Urania, che era rimasta la vincitrice.

L'Osservatorio di Dun Echt sorgeva in brev'ora; in esso fu montato un equatoriale dell'apertura di 16 pollici, un cerchio meridiano e, degno soprattutto di ricordo, quell'eliometro di 4 pollici, col quale più tardi doveva Gill compiere a Mauritius e all'Ascensione quelle memorande misure per le quali la parallasse solare veniva fissata in un valore che in precisione quasi gareggia con quello che Hinks assegnò assai più tardi discutendo le osservazioni di Eros; così che a Gill rimase la convinzione, che poi i fatti dimostrarono vera, potersi, con eliometro più poderoso, prevedere risultati squisitamente precisi, sul che fra breve dovremo far cenno.

Dei due passaggi di Venere sul disco del sole, nel secolo testè revoluto, il primo occorse l'8 dicembre 1874; è ben risaputo il grande interesse che que' fenomeni destavano appunto per dedurre dalle osservazioni di Venere sul sole la parallasse di questo, e ciò in un tempo nel quale alcune non lievi incertezze rimanevano anche dopo le correzioni apportate da più astronomi al classico, ma in verità gravemente erroneo, valore assegnato da Encke alla parallasse solare nel numero 8″.57.

Gill e lord Lindsay si recarono ad osservare il passaggio all'isola Mauritius nell'Oceano Indiano ad est di Madagascar. In questa circostanza Gill potè, con l'immane lavoro del trasporto di circa 40 cronometri, assegnare la differenza di longitudine fra Aden e l'isola suddetta, donde la longitudine di quest'ultima da Greenwich.

I pianetini si presentano come stelle senza diametro sensibile: o, per lo meno, soltanto di quattro o cinque si hanno valori accettabili. Partendo da questo accertamento di fatto, Gill suggerì il metodo delle misure differenziali delle coordinate d'un pianetino in opposizione perielia in due località molto distanti in latitudine e poco in longitudine, o pur anche in una unica località, a levante e a ponente del meridiano, in angoli orarî negativi e positivi quanto grandi praticamente fosse possibile, e ciò allo scopo di avere la parallasse del sole; l'apparire il pianetino come un punto permette un'alta precisione nelle misure differenziali, la quale può compensare la pur sempre notabile distanza dalla terra anche nelle condizioni d'un minimo; allora non potevasi prevedere che un pianetino, quale è Eros, potesse in circostanze speciali fornire una base di propria parallasse orizzontale eguale a circa 60″, e essere ben illuminato durante tale condizione favorevole.

All'isola Mauritius Gill e lord Lindsay approfittarono che Iuno era in opposizione adatta per assaggiare il procedimento con risultati apparsi eccel-

lenti, così che sorse il pensiero d'organizzare una spedizione scientifica all'isola dell'Ascensione per applicare su Marte, che nel 1877 veniva ai primi di settembre in opposizione strettamente perielia, il medesimo processo utilizzando l'eliometro di Dun Echt. La signora Gill scrisse in quell'occasione un libro, dettato con garbo, che ha il titolo: « Un racconto non scientifico di una spedizione scientifica »: sei mesi Ella aveva dimorato collo sposo nella remota isola dell'Atlantico australe.

Le discussioni delle osservazioni su Iuno e Marte e i conchiusi valori della parallasse solare vieppiù invogliarono Gill a rivolgere l'attenzione ai pianetini in opposizione perielia per la ragione sopraddetta.

David Gill nel 1879 veniva nominato direttore dell'Osservatorio del Capo, un Osservatorio che già a quell'epoca godeva di ben meritata reputazione.

Maclear e Stone (e, prima di essi, Fallows e Henderson) avevano reso segnalati servigî specialmente in astrometria meridiana. Non vi è poi astronomo che non ricordi l'opera immortale di Giovanni Herschel che dal Capo, già da 14 anni funzionando l'Osservatorio Reale, negli anni 1834-38, rivelò alla scienza le meraviglie del cielo australe nelle nebule, nelle doppie e nella distribuzione delle stelle in rapporto alla Galassia australe.

Giovanni Herschel eresse il suo Osservatorio a Feldhausen, qualche chilometro distante dalla Specola Reale; fu impresa del tutto personale con mezzi proprî, e l'Osservatorio dello Stato non intervenne che sotto forma di servigi amichevoli.

Nei primi tempi della sua direzione, Gill diede mano alla pubblicazione di osservazioni di astrometria fatte durante il governo de' suoi predecessori e non ancora rese di pubblica ragione. Intanto l'immediato suo predecessore, Edoardo Giacomo Stone, pubblicava nel 1881 il ben noto Catalogo di 12441 stelle per l'equinozio del 1880 su osservazioni del Capo fra 1871-79, mentre Gill, pur continuando nel campo delle osservazioni meridiane l'indirizzo tradizionale dell'Osservatorio, curava e faceva curare quelle ricerche tecniche sul cerchio meridiano, che assicurassero risultati d'alta precisione. Non è qui il luogo d'analizzare la produzione sistematica dell'Osservatorio del Capo sotto la direzione di lui; ricordo appena i cataloghi di stelle fondamentali osservabili al Capo, e quelli di stelle zodiacali e l'altro di 8560 stelle, che sono i capisaldi per il catalogo fotografico nel lavoro internazionale della fotografia celeste. E a questo proposito devesi qua ricordare un classico lavoro fotografico dovuto all'iniziativa di Gill, quello cioè d'una *Durchmusterung* del cielo australe da — 19° a — 90°, che l'illustre prof. Kapteyn fece catalogare, le misure delle stelle fotografate nelle lastre essendo state compiute a Groninga; trattasi della posizione, con alta approssimazione, di 450,000 stelle.

Prima coll'eliometro di 4 pollici, che da Dund Echt passò al Capo, poi con uno più possente, Gill si consacrò con Elkin ad assegnare la parallasse

annua di stelle dotate di notabile moto proprio, raggiungendo in questo difficilissimo campo una precisione insperata; oltre Elkin collaborarono con lui gli astronomi Finlay e Sitter. Devesi poi a Sitter la splendida discussione delle misure che Gill fece dei satelliti Medicei, da cui risultò un valore di alta precisione per la massa di Giove e le correzioni alle inclinazioni e ai nodi dei prefati satelliti.

I risultati importanti conseguiti nell'assegnare la parallasse solare con Juno e Marte, dei quali or ora dicemmo, lo spinsero ad usare l'eliometro di 7 pollici osservando Iride, Vittoria e Saffo per conseguire un valore della parallasse solare di alta precisione.

Il risultato del grande lavoro deve ben essere ricordato; a Gill risultò dalle osservazioni del 1887-88 per valore della parallasse orizzontale equatoriale del sole il numero: $8''.8036 \pm 0''.0046$, mentre poi dai spettrogrammi di sette stelle, in quanto s'abbiano differenze di velocità nella direzione della visuale in dipendenza del moto di rivoluzione della terra, pur dalle misure del Capo, ebbesi, ben più tardi, il valore $8''.8030 \pm 0''.0057$ in un accordo col numero precedente in verità impressionante. È poi ben noto agli astronomi il classico lavoro di Hinks sulle misure fotografiche di Eros nell'opposizione abbastanza vantaggiosa del 1900, nonchè sulle misuse visuali. Hinks ebbe per parallasse solare dalle prime il numero $8''.807 \pm 0''.0028$; dalle seconde poi: $8''.806 \pm 0''.0023$. Col valore $8''.805$, la media distanza della terra dal sole (23426 raggi equatoriali terrestri) difficilmente sarà in errore per una decina di raggi; l'incertezza potrà con grande probabilità essere ridotta alla metà approfittando dell'opposizione perielia di Eros del 1931.

Devesi a Gill (o, meglio, ai saggi fotografici stellari conseguiti al Capo), se nel 1877 si iniziarono a Parigi le Conferenze internazionali per il lavoro della Carta e del Catalogo fotografico, lavoro che è certamente l'impresa astronomica internazionale la più vasta che siasi concepita, la quale forse meritava, per la sua grande importanza, saggi sperimentali più prolungati prima di iniziare il lavoro definitivo, che del resto da qui un secolo potrà essere rinnovato.

I grandi lavori geodetici compiuti nel sud d'Africa debbonsi integralmente all'iniziativa di Gill; oggidì un grande arco di meridiano è misurato per ben 22° fino al lago Tanganyika, ma il grandioso progetto di Gill, cioè quello di estendere assai più al nord le triangolazioni lungo il meridiano trentesimo da Greenwich attraverso i laghi Alberto Edoardo e Alberto, e poi attraverso il Sudan fino al Nilo, un giorno non lontanissimo sarà un fatto compiuto.

L'opera di Gill all'Osservatorio del Capo fu tale da trasformare completamente quell'Istituto portandolo al livello delle esigenze della scienza moderna.

Il dono, che F. M^c^ Clean fece, del 24 pollici, fornì alla specola un magnifico equatoriale fotografico con prisma obbiettivo e spettroscopio, donde le ricerche d'astro-fisica che si aggiunsero alle ricerche fotografiche e a quelle astrometriche.

La grande autorità del suo nome gli permise di ottenere dai poteri dello Stato un numerosissimo personale, così che poteva ben egli dire che, entrato all'Osservatorio del Capo trovandovi otto collaboratori, se ne partiva, dopo 27 anni di dimora, lasciandone trentaquattro.

Nell'ottobre del 1906 lasciò la direzione dell'Osservatorio; l'ultimo Catalogo stellare, basato sopra osservazioni del 1905-06, contiene, in una brevissima prefazione di lui, il saluto e il ringraziamento ai suoi collaboratori. Stabilitosi a Londra, egli concepì e condusse a termine, proprio pochi mesi prima che morte lo cogliesse, una grande opera, che egli aveva ben diritto di pubblicare: un'opera magnifica che porta il titolo *A history and description of the Royal Observatory Cape of good Hope.*

Non vi è astronomo che non abbia ammirato quest'ultimo lavoro di Gill, e non abbia in esso trovato elementi di studio specialmente in astronomia e astro-fisica tecniche.

Il settennio che scorre dal suo ritorno dalla città del Capo fino alla morte, fu impiegato da Gill in una attivissima compartecipazione ad Istituti ed Associazioni scientifiche nazionali ed internazionali, mentre le ore di tregua egli donava alla grande opera, di cui facemmo or ora appena un cenno. Non mi è concesso, nel dovere d'esser breve, ricordare la benefica opera sua specialmente nelle molteplici Associazioni internazionali, nelle quali la sua parola era ascoltata con grande deferenza.

Fu Gill Corrispondente dell'Istituto di Francia e dell'Ufficio delle Longitudini; nostro Socio straniero nella sezione d'astronomia; fu membro della Società degli Spettroscopisti italiani; membro straniero delle Accademie di Amsterdam, di Berlino, di Pietroburgo e di Washington; Socio onorario di un gran numero di Istituzioni; ebbe due volte la medaglia d'oro della Reale Società Astronomica di Londra, una volta la ebbe dalla Reale Società; conseguì tre premi, quello Bruce della Società Astronomica del Pacifico, quello dell'Accademia Nazionale degli Stati Uniti e finalmente il premio Valz dall'Istituto di Francia.

Ad Aberdeen, dove fu inumato, solenni furono i funerali di Gill; eminenti scienziati vi presero parte; potrei ricordare *inter alios* Forbes, Crookes, Geikie, Lockyer, Dyson, Turner, Newall, Cowell, Kapteyn, ecc. Essi onorarono colla loro presenza i funeri d'un uomo che fu uno dei più grandi astronomi pratici degli ultimi tempi.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 1° marzo 1914.

Berlese A. — *Diaspis pentagona* Targ. e *Prospaltella Berlesei* How. nel Veneto alla fine del 1913. (Estr. dal « Redia » vol. XI). Firenze, 1914. 8°.

Colonnetti G. — L'estensimetro di Cambridge. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », vol. 49). Torino, 1913. 8°.

Cunningham A. — A Binary Canon, showing Residues of Powers of 2 for Divisors under 1000, and Indices to Residues. London, 1900. 8°.

Euleri L. — Opera omnia. Series prima, vol. XII. Leipzig, 1914. 4°.

Forti A. — Contribuzioni diatomologiche. Venezia, 1913. 8°.

Instituto y Observatorio de Marina de S. Fernando. Eclipse total de Sol del 17 de Abril de 1912. S. Fernando, 1913. 4°.

Liapounoff A. — Sur les figures d'équilibre peu différentes des ellipsoides d'une masse liquide homogéne douée d'un mouvement de rotation. 4° partie. St. Petersbourg, 1913. 4°.

Morgera A. — A proposito di una Nota del dott. Robinson sur la physiologie de l'appendice coecal. L'hormone du vermium. (Sonderabd. aus « Anatomischer Anzeiger », Bd. 45). Iena, 1913. 8°.

Noether M. — Paul Gordan. (Sonder abd. aus « Mathematische Annalen », Bd. LXXV). Leipzig, 1914. 8°.

Opere (Le) pubbliche in Calabria. (Minist. dei Lavori Pubblici). Bergamo, 1913. 8°.

Tripolitania (La) settentrionale, vol. I. II. (Commissione per lo studio agrologico della Tripolitania). Roma, 1913. 8°.